

SÉRIE A, N° 1959

N° D'ORDRE :

2826

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CLAUDE LEGOUX

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PHOS-
PHURES ALGALINS ET ALCALINO-TERREUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Avril 1941 devant la Commission d'examen.

13 MAI 1941

MM. GUICHARD..... *Président.*

HACKSPILL..... } *Examineurs.*
RIBAUD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1941



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1959

N° D'ORDRE :

2826

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CLAUDE LEGOUX

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PHOS-
PHURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Avril 1941** devant la **Commission d'examen.**

MM. GUICHARD.... *Président.*

HACKSPILL.... } *Examineurs.*
RIBAUD..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1941

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraire.



H. LEBESQUE.	VESSIOT.	WINTREBERT.
Émile PICARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
Léon BRILLOUIN.	MOLLIARD.	BOHN.
PÉCHARD.	LAPICQUE.	RABAUD.
FREUNDLER.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
AUGER.	Ch. FABRY.	J. PERRIN.
DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. CARTAN.
LESPIAU.		

PROFESSEURS

Émile BOREL.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.
A. COTTON.....	† Recherches physiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
J. DRACH.....	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	COMBES.....	† Physiologie végétale.
Charles PÉREZ.....	† Zoologie.	GARNIER.....	† Application de l'analyse à la géométrie.
M. GUICHARD.....	† Analyse et mesures chimiques.	PÈRES.....	Mécanique théorique des fluides.
Paul MONTEL.....	† Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	HACKSPILL.....	† Chimie minérale.
L. BLARINGHEM ..	† Botanique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. JULIA.....	† Mécanique analytique et Mécanique céleste	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	G. RIBAUD.....	† Hautes températures.
A. DENJOY.....	† Géométrie supérieure.	CHAZY.....	† Mécanique rationnelle.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et géologie dynamique.	H. GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	† Physique théorique et physique céleste.	CROZE.....	Recherches physiques.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
A. DEBIERNE.....	† Physique Générale et Radioactivité.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.....	† Physique (P. C. B.).	VALIRON.....	Mathématiques générales.
L. DUNOYER.....	† Optique appliquée.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	† Botanique.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	† Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON.....	† Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	† Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BEGHIN.....	† Mécanique phys. et exp.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
FOCH.....	† Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES.....	Enseignement de Physique.
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.)	GRASSÉ.....	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
De BROGLIE.....	† Théories physiques.	PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
LABROUSTE.....	Physique du Globe.	CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE DOYEN DAMIENS

en témoignage de respectueuse reconnaissance.

A MES PARENTS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PHOSPHURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

Par C. LEGOUX

INTRODUCTION

Les trois atomes d'hydrogène de l'ammoniac peuvent être remplacés par des éléments ou des radicaux positifs ou négatifs. A la substitution positive correspondent en chimie organique les amines primaires, secondaires ou tertiaires et, en chimie minérale, les dérivés métalliques connus sous le nom d'amidures, d'imidures ou d'azotures.

On peut de même substituer aux trois atomes d'hydrogène de l'hydrogène phosphoré gazeux PH_3 des radicaux positifs : on obtient des phosphines primaires, secondaires ou tertiaires dont l'analogie de structure avec les amines est évidente. On ne trouve, par contre, dans l'ensemble de la chimie minérale, que peu de phosphures susceptibles d'être rapprochés des dérivés métalliques de l'ammoniac. Joannis ⁽¹⁾ a décrit deux composés de formule PH_2K et PH_2Na auxquels il donne le nom de « Phosphidures » pour souligner leur analogie avec les amidures. On a encore décrit un phosphure de lithium PLi_3 , un phosphure de sodium PNa_3 ⁽²⁾ qui peuvent être rapprochés des azotures. Les phosphures alca-

⁽¹⁾ JOANNIS, *C. R.*, **119** (1894), 558.

⁽²⁾ BRAUER et ZINTL, *Z. phys. chem.*, **37 B** (1937), 323, 352.

lino-terreux sont déjà, par leurs procédés de préparation, beaucoup moins proches des azotures correspondants.

Nous avons repris l'étude des composés du type « phosphidure » et de leurs produits de décomposition sous l'action de la chaleur et du vide. Nous avons préparé des phosphidures ammoniacaux non encore décrits et des phosphures monohydrogénés correspondant aux imidures. Nous avons trouvé entre ces différents composés des relations tout à fait comparables à celles existant entre les composés azotés correspondants. Nous avons enfin établi un passage entre ces phosphures dérivés de l'hydrogène phosphoré gazeux PH_3 et les phosphures alcalins dérivés de l'hydrogène phosphoré solide P_5H_2 .

Le plan de cet exposé sera le suivant :

Après un premier chapitre où sont rappelés les différents procédés de préparation des phosphures alcalins ou alcalino-terreux, un deuxième chapitre est consacré à la description de l'appareillage et des techniques que nous avons utilisés.

Nous abordons ensuite la partie purement expérimentale. Tout d'abord sont décrites les expériences ayant trait à la préparation et à l'étude des phosphidures de Lithium, de Sodium, de Potassium et de Calcium. Enfin, dans un deuxième groupe de chapitres, sont étudiés les produits de décomposition obtenus par action de la chaleur et du vide sur ces phosphidures.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris. Qu'il nous soit permis ici de remercier Monsieur le Doyen Damiens de ses conseils éclairés et de l'affectueuse bienveillance avec laquelle il a dirigé nos recherches.

Monsieur le Professeur Guichard nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre thèse, nous le prions, ainsi que Monsieur le Professeur Hackspill et Monsieur le Professeur Ribaud qui ont bien voulu se joindre à lui, d'accepter nos remerciements respectueux.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES PHOSPHURES ALCALINS OU ALCALINO-TERREUX

Préparation des phosphures alcalins.

On a décrit un nombre considérable de réactions donnant des composés alcalins susceptibles de dégager de l'hydrogène phosphoré sous l'action de l'eau ou des acides.

Les procédés par réduction de phosphates étant inapplicables aux composés alcalins ⁽¹⁾, les auteurs ont principalement orienté leurs recherches sur les réactions directes entre les éléments.

Gay-Lussac et Thénard ⁽²⁾, par union directe à chaud de sodium ou de potassium avec du phosphore dans une atmosphère d'azote, obtiennent un produit brun. Davy ⁽³⁾, dans les mêmes conditions, décrit un composé qui serait blanc. Bunsen ⁽⁴⁾ obtient également par union directe un composé libérant de l'hydrogène phosphoré sous l'action de l'eau ou des acides. Rose ⁽⁵⁾ chauffe jusqu'à inflammation un mélange de potassium et de phosphore dans un courant d'hydrogène. Il reste, après distillation de l'excès de phosphore, un solide à éclat métallique dégageant de l'hydrogène phosphoré sous l'action de l'eau. Granger ⁽⁶⁾ fait réagir la vapeur de phos-

⁽¹⁾ BERLÉ, *J. pr. Chem.*, **66** (1855), 73.

⁽²⁾ GAY LUSSAC et THÉNARD, *Rech. physico-chim.* Paris, 1811, L. I, p. 182 ; *Ann. Chim.*, **66** (1808), 210.

⁽³⁾ DAVY, *Phil. Trans.*, (1808), 24.

⁽⁴⁾ BUNSEN, *Lieb. ann.*, **138** (1866), 292.

⁽⁵⁾ ROSE, *Pogg. Ann.*, **12** (1828), 548.

⁽⁶⁾ GRANGER, *Ann. Chim. Phys.*, [7], **14** (1898), 34.

phore sur le métal alcalin. Il obtient des produits mal définis dont certains lui ont paru explosibles.

Un certain nombre d'auteurs ont opéré par fusion des éléments sous une couche d'huile minérale ⁽¹⁾ ⁽²⁾. Vigier ⁽³⁾, opérant dans ces conditions, élimine à la fin de l'opération l'excès de phosphore par du sulfure de carbone. Il reste une poudre noire, stable à l'air sec, se décomposant rapidement à l'air humide, dégageant de l'hydrogène phosphoré avec l'eau ou les acides.

A côté de ces réactions d'union directe entre les éléments, il faut encore citer les procédés utilisés par différents auteurs qui font intervenir non plus les éléments eux-mêmes, mais des composés phosphorés.

Baudrimont ⁽⁴⁾ chauffe au rouge un mélange de perchlore de phosphore et de sodium. Gay-Lussac et Thénard ⁽⁵⁾ étudient l'action de l'hydrogène phosphoré sur le potassium. A 70° il y a inflammation et formation de composés phosphorés.

Nous citerons enfin Moissan ⁽⁶⁾ qui, chauffant de l'hydrure de cæsium ou de l'hydrure de rubidium au contact de phosphore liquide, obtient un produit décomposable à l'eau froide avec libération d'hydrogène phosphoré.

Joannis ⁽⁷⁾, le premier, propose une méthode permettant de préparer un phosphure défini. Il fait réagir un excès d'hydrogène phosphoré gazeux PH₃ sur une solution de sodium ou de potassium dans l'ammoniac liquide. Il obtient des composés de formule PH₂Na et PH₂K et leur donne le nom de phosphidure :



⁽¹⁾ MAGNUS, *Pogg. Ann.*, 17 (1829), 527.

⁽²⁾ DAVY, *Phil. Trans.*, (1808), 16.

⁽³⁾ VIGIER, *Bull. Soc. Chim.*, 3 (1861), 5.

⁽⁴⁾ BAUDEMONT, *C. R.*, 53 (1861), 638 ; *C. R.*, 55 (1862), 422.

⁽⁵⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Mém. Phys. Chim. Soc. Arcueil*, 2 (1809), 304.

⁽⁶⁾ MOISSAN, *C. R.*, 136 (1903), 589.

⁽⁷⁾ JOANNIS, *C. R.*, 119 (1894), 558 ; *Ann. Chim. Phys.*, [8], 7 (1906), 105.

Ces phosphidures se décomposent à chaud avec dégagement d'hydrogène phosphoré et formation de phosphures auxquels il attribue les formules PK_3 et PNa_3 :



Hugot ⁽¹⁾ fait réagir directement un excès de phosphore rouge sur une solution de métal dans l'ammoniac liquide. Il obtient avec le potassium un composé de formule $\text{P}_5\text{K}_3\text{NH}_3$ qui perd ses trois molécules d'ammoniac à chaud en laissant un phosphure de formule P_5K . Avec le sodium, il obtient un composé différent, $\text{P}_3\text{Na}_3\text{NH}_3$ qui perd également son ammoniac sous l'action de la chaleur. Il reste un phosphure de sodium P_3Na .

Faisant réagir, toujours dans les mêmes conditions, non plus un excès de phosphore mais un excès de métal, il obtient avec le sodium un composé de formule : $\text{P}_2\text{H}_3\text{Na}_3$.

Vournasos ⁽²⁾ fait réagir à chaud en présence de toluol du trichlorure ou du pentachlorure de phosphore sur du métal finement divisé. Il obtient un produit amorphe noir, souillé de chlorure de sodium, qui, attaqué par de l'acide acétique, dégage de l'hydrogène phosphoré PH_3 non spontanément inflammable. Il en conclut à l'existence probable d'un composé PM_3 .

Hackspill et Bossuet ⁽³⁾ font réagir directement à chaud sous vide un excès de métal sur du phosphore puis chassent cet excès par distillation. Ils obtiennent une série de phosphures alcalins correspondant au phosphure d'hydrogène solide P_5H_2 . Ils décrivent les composés : P_5Na_2 — P_5K_2 — P_5Rb_2 — P_5Cs_2 ; seul manque à la série le phosphure de lithium. L'expérience est évidemment irréalisable du fait de l'impossibilité pratique de distiller le lithium.

Deux physiciens allemands, Brauer et Zintl ⁽⁴⁾, dans un

⁽¹⁾ HUGOT, *C. R.*, **121** (1895), 206; *C. R.*, **126** (1898), 1719; *Ann. Ch. Phys.* [7], **21** (1900), 54.

⁽²⁾ VOURNASOS, *Zeit. fur anorg. chem.*, **81** (1913), 366.

⁽³⁾ HACKSPILL et BOSSUET, *C. R.*, **154** (1912), 209.

⁽⁴⁾ BRAUER et ZINTL, *Z. phys. chem.*, **37 B** (1937), 323, 352.

travail « *Sur la constitution des phosphures, arséniures, antimoniure et bismuthure de lithium, de sodium et de potassium* », étudient et comparent les diagrammes de rayons X de ces différents composés. Ils sont ainsi amenés à essayer de préparer des phosphures qui correspondraient aux formules PLi_3 , PNa_3 et PK_3 . L'union directe du phosphore rouge avec le lithium en solution dans l'ammoniac liquide ne leur donne aucun résultat. Par ailleurs, ils mettent fortement en doute l'existence des composés PNa_3 et PK_3 que Joannis aurait obtenus par chauffage des phosphidures et que cet auteur décrit sans fournir aucun résultat analytique. Ils tentent alors de préparer ces phosphures en faisant agir directement le phosphore sur le métal. Ils utilisent un creuset de zircone revêtu de fluorure de lithium et opèrent à l'abri de l'air. Un excès de lithium donne, après chauffage, à 680° avec du phosphore, une masse hétérogène rouge brun. Un examen microscopique montre des masses brunes à cassure conchoïdale et des amas luisants de cristaux. Ils déterminent le spectre de poudre et obtiennent un diagramme du type même de celui donné par un produit parfaitement défini, l'arséniure de sodium AsNa_3 , dont ils utilisent le diagramme comme référence. La même expérience, répétée avec le sodium, leur donne un produit similaire. Les diagrammes obtenus rappellent toujours ceux de l'arséniure de sodium. Avec le potassium les auteurs obtiennent après chauffage à 650° deux couches, l'une formée de phosphore blanc, l'autre constituée d'un phosphure noir très riche en potassium.

Les auteurs concluent ainsi, d'après la similitude des spectres de rayons X de l'arséniure de sodium et des produits obtenus par union directe du phosphore avec le lithium ou le sodium, à l'existence de composés de formule PLi_3 et PNa_3 . Le composé PK_3 n'existerait pas ou serait tout au moins instable dans les conditions de l'expérience.

En résumé, nous voyons que seuls les phosphures du type P_3M_2 , les composés obtenus par l'action du phosphore sur les

métaux en solution dans l'ammoniac liquide et les phosphures ont été décrits avec précision. Les composés du type PM_3 , souvent mentionnés, n'ont jamais été préparés à l'état pur et analysés. Seules, des considérations indirectes ont amené les auteurs à envisager leur existence.

Préparation des phosphures alcalino-terreux.

La méthode normale de préparation des phosphures alcalino-terreux est la réduction des phosphates. Nous n'insistons pas sur les nombreuses techniques décrites; cette méthode s'écarte trop du cadre que nous nous sommes fixé. Elle conduit à des composés du type P_2Ca_3 .

Un certain nombre d'autres méthodes ont été décrites.

Le phosphure de calcium ⁽¹⁾ et le phosphure de baryum ⁽²⁾ ont pu être préparés par union directe des éléments. Le même procédé, appliqué au strontium, n'a conduit qu'à un phosphure indéfini ⁽³⁾.

Par action de vapeurs de phosphore sur l'oxyde métallique on a obtenu un certain nombre de composés mal définis dégageant de l'hydrogène phosphoré sous l'action de l'eau ou des acides ^(4, 5, 6, 7, 8, 1). Nous citerons encore un procédé de préparation de phosphure de calcium par réduction de l'anhydride phosphorique par le carbure de calcium ⁽⁹⁾.

Une série complète de phosphures de calcium, de baryum et de strontium du type P_5Ca a été obtenue par Hackspill et Bossuet par double décomposition dans l'ammoniac liquide entre le phosphure de rubidium P_5Rb_2 et les nitrates correspondants ⁽¹⁰⁾.

⁽¹⁾ MOISSAN, *C. R.*, **128** (1899), 787; *Ann. Chim. Phys.* [7], **18** (1899), 327.

⁽²⁾ WEIBKE, *Disert Hannover*, 1930, 8.

⁽³⁾ GUNTZ et RÖDERER, *Bull. Soc. Chim.* [3], **35** (1906), 510.

⁽⁴⁾ DULONG, *Ann. Chim. Phys.* [2], **2** (1816), 141.

⁽⁵⁾ DUMAS, *Ann. Chim. Phys.* [2], **33** (1846), 364.

⁽⁶⁾ BERZELIUS, *Lehrbuch der Chemie*, 5^e édition, Leipzig, **2** (1856), 140.

⁽⁷⁾ DULONG, *Mém. Phys. Chim. Soc. Arcueil*, **3** (1817), 408.

⁽⁸⁾ THÉNARD, *Ann. Chim. Phys.* [3], **14** (1845), 12.

⁽⁹⁾ *Chem. Fab. Griesheim Electron D. R. P.*, 359.301 (1920).

⁽¹⁰⁾ HACKSPILL et BOSSUET, *C. R.*, **157** (1913), 720.

L'ensemble de ces phosphures alcalins ou alcalino-terreux est rassemblé dans le tableau I. Nous y avons joint, à titre comparatif, un tableau où sont mentionnés les amidures, imidures et azotures alcalins et alcalino-terreux (Tableau II).

TABLEAU I

*Phosphures alcalins et alcalino-terreux
décrits avant nos recherches.*

	PH ₃			P ₅ H ₂		
Li	PLi ₃					
Na	PNa ₃	PH ₃ Na	P ₂ H ₃ Na ₃	P ₅ Na ₂	P ₃ Na (P ₃ Na3NH ₃)	P ₅ K (P ₅ K3NH ₃)
K	PK ₃	PH ₃ K		P ₅ K ₂		
Rb				P ₅ Rb ₂		
Cs				P ₅ Cs ₂		
Ca	P ₂ Ca ₃			P ₅ Ca		
Ba	P ₂ Ba ₃			P ₅ Ba		
Sr	P ₂ Sr ₃			P ₅ Sr		

TABLEAU II

*Azotures, imidures, amidures alcalins
et alcalino-terreux.*

Azotures	Imidures	Amidures
NLi ₃ NNa ₃ NK ₃ NCs ₃ NRb ₃	NHLi ₂ NHNa ₂ (?)	NH ₂ Li NH ₃ Na NH ₂ K NH ₂ Cs NH ₂ Rb
N ₂ Ca ₃ N ₂ Ba ₃ N ₂ Sr ₃	NHCa NHBa NHSr	(NH ₂) ₂ Ca (NH ₂) ₂ Ba (NH ₂) ₂ Sr

CHAPITRE II

TECHNIQUE ET APPAREIL UTILISÉS

Nous utilisons le procédé qui a permis à Joannis d'obtenir les phosphidures de potassium et de sodium PH_2K et PH_2Na . Ce procédé consiste à faire agir un excès d'hydrogène phosphoré gazeux PH_3 sur les métaux alcalins en solution dans l'ammoniac liquide.

Nous avons réalisé un appareil permettant de faire barboter à l'abri de l'air de l'hydrogène phosphoré dans une solution de métal dans l'ammoniac liquide. Le produit obtenu peut être ensuite décomposé sous l'action de la chaleur ou sous l'action de réactifs liquides dans l'appareil même où il a été préparé.

La connaissance exacte, d'une part des quantités de métal, d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré introduites dans l'appareil, d'autre part des quantités de gaz recueillies à la sortie, nous donne tous les éléments de la réaction.

Description de l'appareil.

La figure 1 représente le tube dans lequel se fait la réaction et que, pour la commodité du texte, nous appellerons tube à réaction. L'ensemble de l'appareil est réalisé en pyrex ; seul le tube mobile T peut être remplacé par un tube de quartz pour les expériences à température élevée. Ce tube mobile a 240 mm. de long sur 24 mm. de diamètre extérieur et 20 mm. de diamètre intérieur. Il est terminé par l'élément mâle d'un rodage normalisé pyrex n° 3 muni de

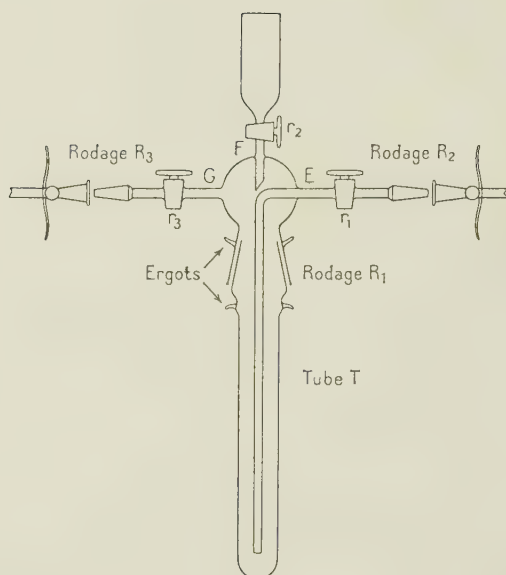


Fig. 1.

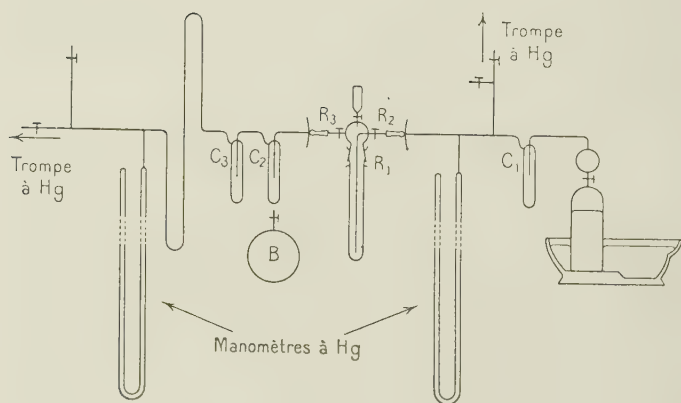


Fig. 2.

deux ergots latéraux. A cette pièce correspond l'élément femelle du rodage, porteur également de deux ergots et terminé par une calotte sphérique sur laquelle sont soudées trois canalisations E, F, G, réalisées en tubes de 5 mm. de diamètre intérieur et 7 mm. de diamètre extérieur. Le tube d'adduction des gaz E a une longueur telle qu'il descende jusqu'à 10 mm. du fond du tube T. Le tube F, taillé en biseau, se termine à quelques millimètres du coude du tube E de façon à permettre éventuellement l'introduction goutte à goutte de réactifs liquides contenus dans l'ampoule à laquelle il est soudé. Le tube G, tube d'évacuation des gaz, est soudé dans l'axe du tube d'adduction E. Ces trois tubes E, F, G, portent trois robinets r_1 , r_2 et r_3 . Les deux tubes E et G se terminent par les éléments mâles R_2 et R_3 de deux rodages normalisés pyrex n° 0. Ces deux rodages doivent être rigoureusement dans le prolongement l'un de l'autre de façon à constituer un axe de rotation de l'ensemble du tube. La liaison entre le tube T et l'ensemble de la partie supérieure est assurée par des liens de caoutchouc fixés sur les quatre ergots.

Le reste de l'appareil, dont l'ensemble est représenté sur la figure 2, est réalisé en tube pyrex de 5 mm. de diamètre extérieur et 3 mm. de diamètre intérieur.

La première partie, située sur le parcours des gaz en avant du tube à réaction, comprend :

1° Une cloche graduée d'une capacité de 250 cm³ placée sur une cuve à mercure et munie d'un robinet.

2° Un condenseur C_1 de 130 mm. de long sur 15 mm. de diamètre. Le tube intérieur s'arrête à 50 mm. du fond.

3° Une canalisation latérale munie de robinets en relation avec une trompe à mercure.

4° Un manomètre à mercure.

5° L'élément femelle du rodage R_2 . Un collier métallique, muni de deux larges ergots, permet d'assurer une liaison élastique entre ce point et l'élément femelle du rodage R_3 .

situé symétriquement de l'autre côté du tube à réaction. Ce dernier se trouve ainsi serré entre les deux rodages qui constituent un axe de rotation autour duquel il peut tourner.

La deuxième partie, située à la suite du tube à réaction, comprend :

- 1° L'élément femelle du rodage R_3 .
- 2° Deux condenseurs C_2 et C_3 , identiques à C_1 .
- 3° Un col de cygne destiné à donner suffisamment de jeu pour pouvoir ouvrir les rodages R_2 et R_3 .
- 4° Un manomètre à mercure.
- 5° Une canalisation conduisant à une trompe à mercure.

Les robinets et rodages sont graissés avec un mélange de vaseline et de paraffine. Ce mélange, dont on peut régler la composition suivant la température extérieure, nous a paru préférable à tout autre. Il n'a pas de tension de vapeur appréciable et il n'est pas altéré par l'ammoniac. L'appareil ainsi graissé tient parfaitement le vide de la trompe à mercure.

Préparation d'hydrogène phosphoré pur.

L'hydrogène phosphoré est préparé par attaque du phosphore d'aluminium par de l'acide sulfurique dilué.

On obtient le phosphore d'aluminium très facilement en suivant la méthode proposée par Fonzes-Diacon⁽¹⁾ :

On place un mélange intime de phosphore rouge et de poudre d'aluminium en proportion correspondant à la formule PAI dans un creuset. On amorce la réaction par un fil de magnésium ou une cartouche au bioxyde de baryum et au magnésium.

Dans ces conditions la réaction ne s'amorce pas toujours de façon satisfaisante et pratiquement nous avons trouvé préférable d'agir autrement. On allume le mélange en surface. Seul le phosphore brûle. On projette alors sur le point

(1) FONZES-DIACON, *C. R.*, 130 (1900), 1314.

en ignition, à l'aide d'un tube recourbé, un jet d'air qui active la combustion. La température s'élève et la réaction s'amorce instantanément. La réaction est extrêmement violente; on a intérêt à employer un creuset d'une capacité d'au moins 250 cm³, à ne le remplir qu'aux deux tiers et à le couvrir aussitôt la réaction déclanchée. Il reste finalement

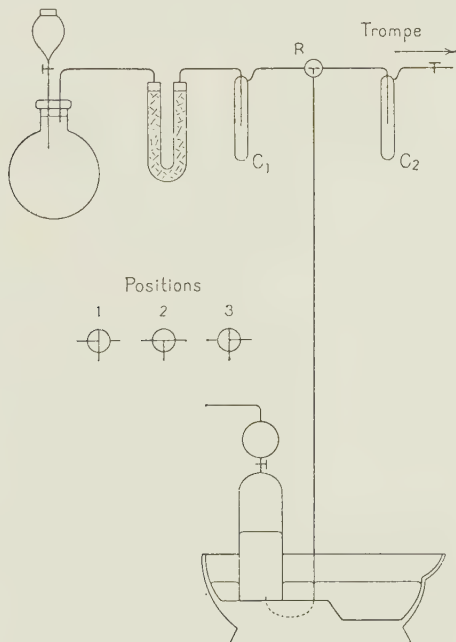


Fig. 3.

dans le creuset un produit plus ou moins pulvérulent, gris jaunâtre, dégageant une forte odeur d'hydrogène phosphoré à l'air, mais se conservant bien en flacon bouché. Le phosphure d'aluminium ainsi préparé est attaqué par de l'acide sulfurique dilué au dixième ⁽¹⁾. Le gaz obtenu est purifié selon une méthode générale proposée par Moissan ⁽²⁾. Le

⁽¹⁾ MOOSER et BRUCKL, *Zeit. für anorg. Chem.*, **121** (1922), 74.

⁽²⁾ MOISSAN, *C. R.*, **137** (1903), 363.

gaz passe dans un condenseur plongé dans de l'air liquide et se solidifie. On extrait à la trompe à mercure tous les gaz non condensables, puis on laisse le condenseur se réchauffer et le gaz solidifié reprend l'état gazeux.

L'appareil utilisé est représenté sur la figure 3. Il comprend successivement un ballon de 500 cm³ de capacité surmonté d'une ampoule à brome, un tube en U garni de pastilles de potasse, un condenseur et un robinet à trois voies R correspondant à un tube vertical de 90 cm. de hauteur, recourbé à son extrémité inférieure et plongé dans une cuvette à mercure. Ensuite viennent un deuxième condenseur, puis une canalisation conduisant à une trompe à mercure et à une trompe à eau. On place quelques grammes de phosphore d'aluminium dans le ballon. Ce phosphore attaqué en présence d'air à la pression ordinaire par de l'acide sulfurique dilué donne un dégagement régulier de gaz non spontanément inflammable. Mais si l'attaque a lieu sous faible pression, celle d'une trompe à eau par exemple, on observe dès l'arrivée des premières gouttes d'acide sur le phosphore une flamme fugace qui peut parfois entraîner l'explosion du ballon. Comme il n'était possible ni d'opérer dans le vide de la trompe à mercure, l'évacuation d'un tel volume étant trop longue avec cette trompe, ni d'opérer à la pression ordinaire, ce qui diluait trop l'hydrogène phosphoré, nous avons utilisé la technique suivante : Le ballon étant garni de phosphore d'aluminium, on purge l'atmosphère de l'appareil en faisant plusieurs fois le vide avec la trompe à eau et en remplissant chaque fois l'appareil avec de l'azote. On fait une dernière fois le vide avec la trompe à eau. L'appareil est à ce moment rempli d'azote sous une pression d'environ 16 mm. de mercure. Le robinet R est dans la position 1. On refroidit le condenseur C₁ avec de la neige carbonique et on plonge le condenseur C₂ dans de l'air liquide. On laisse tomber goutte à goutte l'acide sulfurique dilué. Le dégagement gazeux s'amorce. La vapeur d'eau et les traces de phosphore d'hydro-

gène solide ou liquide formés sont retenus par le tube à potasse et le condenseur C_1 . L'hydrogène phosphoré se condense et cristallise dans le condenseur C_2 . Lorsqu'on en a recueilli une quantité suffisante, on met le robinet R en position 3 et l'on tire à la trompe à mercure tous les gaz non condensés. On recueille quelques centimètres cubes d'un mélange d'hydrogène et d'azote. L'azote correspond au volume de ce gaz contenu dans l'appareil au début sous la pression de 16 mm. de mercure. L'hydrogène provient soit de l'attaque d'un excès d'aluminium contenu dans le phosphure, soit de réactions secondaires qui ont produit des traces d'hydrogène phosphoré liquide ou solide.

On doit, à ce moment, débrancher de l'appareil le ballon et le tube garni de potasse. Ce dernier contient toujours des phosphures spontanément inflammables. Il est à manipuler avec précaution.

Lorsqu'on a obtenu le vide de la trompe à mercure sur le condenseur à hydrogène phosphoré, on ferme le robinet de communication avec la trompe et on laisse réchauffer doucement le condenseur. Sitôt atteinte la température de -90° , température d'ébullition de l'hydrogène phosphoré, on a, à l'extrémité inférieure du tube de 90 cm., un dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux rigoureusement pur. Ce gaz peut être recueilli directement dans la cloche graduée de l'appareil que nous avons décrit plus haut.

Marche d'une expérience et analyse des gaz.

Le principe des expériences est le suivant :

Une quantité connue de métal est placée dans le tube à réaction. On fait le vide dans l'ensemble de l'appareil et on condense sur le métal un volume connu de gaz ammoniac. On fait alors barbotter dans la solution obtenue un volume connu et en excès d'hydrogène phosphoré pur. Les gaz déga-

gés au cours de la réaction et l'excès des gaz n'ayant pas réagi sont recueillis et analysés.

Les mélanges à analyser sont constitués d'hydrogène, d'ammoniac, et d'hydrogène phosphoré. Cette analyse peut être conduite de différentes manières.

Dans une première série d'essais nous avons remplacé le condenseur C_2 (fig. 2) par un ballon d'une capacité d'environ 500 cm³ destiné simplement à augmenter le volume de l'appareil. Lorsqu'on a fait barbotter au travers de la solution de métal le volume voulu d'hydrogène phosphoré, la totalité des gaz à analyser se trouve dans le ballon et dans l'espace de l'appareil compris entre le tube à réaction et la trompe à mercure. En refroidissant le condenseur C_3 dans de l'air liquide et en tirant les gaz au travers de ce condenseur, on opère un premier fractionnement qui permet de recueillir l'hydrogène. Nous avons pensé pouvoir fractionner de la même manière le mélange d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré restant, en réglant la température du condenseur. Pratiquement on ne peut avoir de séparation rigoureuse et on ne peut se dispenser de terminer par une analyse par absorption sur la cuve à mercure.

Cette méthode que nous avons utilisée pour un certain nombre d'expériences avait l'inconvénient de ne pas dispenser de terminer par une analyse chimique. De plus, la présence d'une capacité de 500 cm³ dans laquelle il fallait faire le vide avec une trompe à chute de mercure, allongeait énormément la durée des opérations déjà fort longues par elles-mêmes.

Nous avons donc opéré dans la plupart des expériences en remplaçant le ballon B par un condenseur C_2 . Les deux condenseurs C_2 et C_3 sont refroidis dans de la neige carbonique; ils servent à éviter le passage d'une trop grande quantité d'ammoniac dans les gaz recueillis à la trompe pendant la durée du passage de l'hydrogène phosphoré au travers de la solution métallique.

Les gaz dégagés sont directement recueillis dans des éprouvettes graduées ou dans une série de fioles jaugées, dont les cols portent les graduations en 1/10 de centimètre cube et permettent de recevoir des volumes de gaz allant de 50 cm³ à 250 cm³. Les volumes sont lus sur la cuve à mercure. On fait les corrections nécessaires de pression et de température.

L'erreur faite en appliquant la formule des gaz parfaits à un gaz tel que l'ammoniac peut être négligée devant les erreurs d'expérience.

Le mélange gazeux est analysé dans des éprouvettes graduées par la méthode des absorptions. L'ammoniac est absorbé par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué au dixième. La solubilité de l'hydrogène phosphoré dans un tel volume de réactif, est absolument négligeable. L'hydrogène phosphoré est absorbé par le chlorure cuivreux chlorhydrique. Ce réactif nous a paru préférable au nitrate d'argent ou au réactif sélénieux. L'hydrogène reste inabsorbé. Une détermination eudiométrique permet de s'assurer de l'absence de tout autre gaz.

CHAPITRE III

ACTION DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SUR LES SOLUTIONS DE LITHIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Nous disposions de lithium d'origine industrielle provenant de deux procédés de fabrication différents. Nous avons tout d'abord procédé à une analyse qualitative destinée à rechercher les éléments étrangers. Le métal est attaqué avec précaution en capsule d'argent par de l'alcool à 95°. La réaction est ainsi beaucoup plus modérée qu'avec de l'eau, on évite toute projection. La solution est évaporée, reprise par l'eau et traitée suivant les méthodes ordinaires de l'analyse qualitative. La recherche des métaux alcalins est toutefois effectuée suivant une méthode particulière. Le métal est transformé en chlorure. Le sel obtenu, sec, est placé dans un creuset en verre fritté que l'on introduit dans un appareil à épuisement continu garni de dioxane (dioxyde de diéthylène). Ce solvant a été au préalable desséché sur du sodium et rectifié. On utilise uniquement la fraction 100°-101°. Le dioxane a la propriété de dissoudre légèrement le chlorure de lithium alors que les autres chlorures alcalins sont parfaitement insolubles. On poursuit l'épuisement jusqu'à ce que le résidu demeuré dans le creuset de verre fritté ne donne plus la raie du lithium au spectroscope. Ce résidu est dissout dans quelques gouttes d'eau. La solution nous a donné les réactions du sodium et du potassium. Les impuretés ainsi décelées dans chacun des deux échantillons, ont été les suivantes :

Echantillon A

Sodium.
Potassium.
Aluminium.

Echantillon B

Sodium.
Potassium.
Aluminium.
Fer.
Traces de sulfates.
Traces de chlorures.

Nous avons enfin déterminé la teneur totale en lithium.

Pour cela un poids connu de métal après attaque en milieu alcoolique est transformé en chlorure. La solution obtenue est précipitée en milieu alcoolique et ammoniacal par du fluorure d'ammonium. Le précipité est lavé avec une solution alcoolique d'ammoniaque, puis desséché et pesé en capsule de platine. On transforme le fluorure en sulfate et on pèse à nouveau. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Echantillon A		Echantillon B	
	1	2	1	2
Teneur en lithium calculée d'après le poids de :				
Fluorure	98,6	98,8	97,0	96,8
Sulfate	98,4	98,7	97,5	97,0

Nous avons donc utilisé pour nos expériences uniquement le métal correspondant à l'échantillon A.

Description d'une expérience.

L'appareil est tout d'abord rigoureusement desséché. Pour cela on fait le vide dans l'ensemble de l'appareil et plonge l'extrémité du tube à réaction dans de l'air liquide sur une profondeur d'un demi-centimètre. Après une douzaine d'heures on remplit l'appareil d'air sec et on ouvre le rodage R_1 . On retire le tube T et on le remplace par un tube similaire sec. A ce moment l'appareil est parfaitement sec. Les dernières traces d'humidité qui avaient pu demeurer se

sont condensées dans le tube T sous forme de minuscules cristaux de glace.

On découpe dans l'échantillon de lithium un petit cube de métal à faces brillantes non attaquées par les éléments de l'air et on le pèse, aussi rapidement que possible, dans un pèse filtre taré. On ouvre le rodage R, et place le métal dans le tube à réaction. On y fait aussitôt le vide.

L'ensemble de ces opérations doit être conduit le plus rapidement possible pour diminuer le temps de contact du métal avec l'atmosphère.

Le vide étant obtenu, on refroidit le tube à réaction à -70° en le plongeant dans un dewar garni du mélange acétone-neige carbonique et on fait rentrer par la cloche graduée un volume connu de gaz ammoniac sec. Pour une prise de métal comprise entre 0 g. 03 et 0 g. 12 il faut utiliser un volume d'ammoniac de l'ordre de 2000 à 3500 cm³. A mesure que l'ammoniac se condense on voit le cube de lithium se boursoufler, puis se dissoudre en donnant la liqueur bleue caractéristique des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac. Il faut prendre garde, au cours de cette opération, à ce que l'ammoniac n'arrive que bulle à bulle de façon à éviter les projections dans les parties hautes du tube. On a intérêt à refroidir le tube d'adduction des gaz dans une gouttière de métal garnie de neige carbonique. De cette façon l'ammoniac arrive déjà froid au contact du métal. Tout risque de réchauffement local et de formation d'amidure est ainsi évité.

La solution de lithium dans l'ammoniac liquide étant ainsi obtenue, on ferme le robinet r_1 et on fait arriver par la cloche graduée un volume connu d'hydrogène phosphoré purifié. Ce volume est toujours compris entre 300 et 600 cm³ pour les quantités de métal utilisées. Cet hydrogène phosphoré est condensé dans le condenseur C₁ que l'on refroidit dans l'air liquide. On a, à ce moment, dans le condenseur, tout l'hydrogène phosphoré et une fraction d'ammoniac cor-

respondant au volume d'ammoniac compris entre r_1 et r_4 sous une pression correspondant à la tension de vapeur de l'ammoniac à -70° .

On laisse réchauffer lentement le condenseur. La pression qui était inappréciable augmente peu à peu et lorsqu'elle est devenue suffisante on ouvre doucement le robinet r_1 de façon à faire barbotter bulle à bulle l'hydrogène phosphoré dans la solution de lithium. On refroidit les deux condenseurs C_2 et C_3 dans la neige carbonique. On tire les gaz à la sortie de l'appareil avec la trompe à mercure. En réglant le débit du mercure dans la trompe et l'échauffement du condenseur à hydrogène phosphoré, on obtient un passage très régulier, bulle à bulle, d'hydrogène phosphoré dans la solution ammoniacale. Finalement, on observe une décoloration brusque de la liqueur bleu intense. Il reste alors dans l'appareil une liqueur limpide, légèrement jaune. On continue à faire passer un excès d'hydrogène phosphoré en maintenant le tube à réaction à -70° . Les gaz recueillis à la sortie de l'appareil sont constitués d'hydrogène, d'hydrogène phosphoré et d'ammoniac. Lorsque l'excès d'hydrogène phosphoré est passé, on ferme le robinet d'adduction des gaz r_1 . On laisse se réchauffer les condenseurs C_2 et C_3 à température ordinaire et on laisse la température du tube à réaction remonter très lentement à 0° . Le volume de la solution diminue et on voit apparaître des cristaux blancs. On recueille, à ce moment, de l'ammoniac pur. Lorsqu'on a atteint la température de 0° , il reste dans l'appareil une poudre cristalline, blanche, sèche. On maintient le tube à réaction dans un bain de glace fondante et on tire les gaz à la trompe. On continue à recueillir de l'ammoniac pur et on atteint finalement une tension fixe de 47 mm. de mercure correspondant à un début de décomposition du produit formé.

A ce moment, on purge le volume de l'appareil compris entre la cloche graduée et le tube à réaction à l'aide de la

canalisation latérale conduisant à une trompe à mercure. Les gaz recueillis sont analysés.

L'appareil constitue ainsi une enceinte close où nous avons introduit un poids connu de lithium, un volume connu d'ammoniac et un volume connu d'hydrogène phosphoré. Nous avons extrait de l'appareil de l'hydrogène, de l'ammoniac et de l'hydrogène phosphoré en quantité également mesurée. Il reste un composé cristallisé possédant une tension fixe de dissociation en ammoniac. Nous avons tous les éléments de la réaction. La différence entre le volume d'hydrogène phosphoré introduit et le volume extrait nous indique la quantité de ce gaz entrée en réaction. De même la différence entre les deux volumes d'ammoniac indiquera le volume de ce gaz fixé.

Dans une première expérience nous utilisons 0 g. 0640 de lithium. Nous introduisons dans l'enceinte de l'appareil 2708 cm³ d'ammoniac et 331 cm³ d'hydrogène phosphoré. Tous les volumes mentionnés sont calculés à 0° sous 760 mm. de mercure.

Au cours de la réaction, nous recueillons 110 cm³ d'hydrogène et 107 cm³ 5 d'hydrogène phosphoré. Depuis le début de l'expérience jusqu'à l'établissement de la tension fixe de dissociation à 0°, on a reçu en tout 1892 cm³ d'ammoniac. Pour trouver avec suffisamment de précision le point correspondant au début de dissociation, on opère de la façon suivante : Sur la fin de l'expérience on tire à la trompe l'ammoniac, 10 cm³ par 10 cm³, en notant chaque fois la pression et en attendant suffisamment longtemps pour que l'équilibre soit établi. On porte sur du papier millimétrique les volumes de gaz dégagés en abscisse et les pressions correspondantes en ordonnée. On obtient une courbe qui présente une cassure et l'amorce d'un palier correspondant à l'établissement d'une tension fixe. On peut ainsi saisir exactement le début de la décomposition des cristaux obtenus.

Par ailleurs, en purgeant l'espace compris entre la cloche

graduée et le tube à réaction, nous avons recueilli 21 cm^3 1 d'hydrogène phosphoré et 1 cm^3 d'ammoniac.

En résumé, il a été introduit :

2708 cm^3 d'ammoniac ;

331 cm^3 d'hydrogène phosphoré.

Il a été extrait :

110 cm^3 d'hydrogène ;

$107,5 + 21,1 = 128,6$ d'hydrogène phosphoré ;

$1892 + 1 = 1893 \text{ cm}^3$ d'ammoniac.

Il est donc entré en réaction :

$331 - 128,6 = 202 \text{ cm}^3$ 4 d'hydrogène phosphoré ;

$2708 - 1893 = 815 \text{ cm}^3$ d'ammoniac.

Les résultats peuvent être exprimés en molécules par atome de lithium, ce qui donne tout calcul fait :

Hydrogène = $0,53$ molécule ;

Hydrogène phosphoré = $0,98$ molécule ;

Ammoniac = $3,95$ molécules.

Ces résultats et ceux fournis par une série d'expériences similaires sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Exp.	Poids de métal utilisé	Hydrogène dégagé		Hydrogène phosphoré fixé		Ammoniac fixé	
		en cm^3	en mol. par atome Li	en cm^3	en mol. par atome Li	en cm^3	en mol. par atome Li
1	0,0640	110	0,53	202	0,98	1 153	3,95
2	0,0895	154	0,53	295	1,02		3,98
3	0,0577	95,5	0,52	185	0,995		
4	0,0590	101	0,53	195	1,03		
5	0,0680	117	0,53	223	1,02		
6	0,1229	199,5	0,504	382	0,97		
7	0,0650	109	0,52	207	0,986		
8	0,1035	167,5	0,50	336	1,005		

Nous pouvons conclure, d'après ce tableau, qu'un atome de lithium fixe une molécule d'hydrogène phosphoré et quatre molécules d'ammoniac. Une demi-molécule d'hydrogène est dégagée au cours de la réaction. Ces résultats peuvent être interprétés par l'équation :



D'après son mode de formation et d'après sa formule, le composé $\text{PH}_2\text{Li}_4\text{NH}_3$ se rapproche donc des phosphidures de sodium et de potassium PH_2Na et PH_2K préparés par Joannis. Il s'en écarte par la présence des quatre molécules d'ammoniac. Nous l'appellerons : phosphidure de lithium ammoniacal.

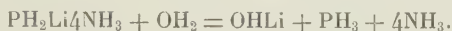
Il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche microcristalline, stable à l'abri de l'air. Il se décompose rapidement au contact de l'air humide, lentement au contact de l'air sec. Un examen au microscope montre des amas cristallins formés de parallélépipèdes peu allongés. Les cristaux sont trop petits pour permettre des mesures d'angles. Examinés entre nicols croisés ces cristaux ne rétablissent pas la lumière. Il s'agit donc de cristaux cubiques.

Action de l'eau et des acides.

Le phosphidure étant conservé dans le tube à réaction sous sa tension de dissociation en ammoniac, on introduit dans l'ampoule surmontant le tube de l'eau soigneusement privée d'air par ébullition. On fait couler goutte à goutte l'eau à l'intérieur du tube. La réaction est immédiate. Après avoir introduit environ 1 cm^3 d'eau, on congèle la solution obtenue au fond du tube de façon à diminuer sa tension de vapeur et on tire les gaz à la trompe à mercure. On recueille une quantité d'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable qui correspond à une molécule par atome de lithium.

Poids de métal	Hydrogène phosphoré recueilli exprimé :	
	en cm ³	en molécule
0,059	191	1,01

Ce résultat peut être exprimé par l'équation :



L'action des acides dilués est comparable. L'acide chlorhydrique donne un dégagement intégral d'hydrogène phosphoré pur. L'acide sulfurique est en partie réduit. On trouve des traces d'hydrogène sulfuré dans les gaz dégagés. L'acide azotique donne lieu à des réactions violentes avec inflammation.

Décomposition à 0° sous l'action du vide.

Nous avons vu que le phosphidure de lithium ammoniacal se décomposait dans le vide à 0° en perdant de l'ammoniac sous une tension fixe de 47 mm. de mercure. Nous avons tracé une courbe de dissociation en vue d'étudier cette décomposition. Pour cela nous avons préparé une quantité de phosphidure de lithium ammoniacal correspondant à 0 g. 1035 de métal. Le tube à réaction étant maintenu dans un bain de glace fondante, on tire les gaz à la trompe en notant les volumes de gaz recueillis et les pressions lues sur le manomètre à mercure. On attend, avant chaque lecture, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre. Ce temps, assez court au début du tracé de la courbe, devient extrêmement long à la fin. La différence entre la pression atmosphérique lue sur un baromètre et la pression lue sur le manomètre donne la tension à l'intérieur de l'appareil. Nous avons porté ces résultats sur le tableau IV. Les volumes de gaz sont exprimés à 0° sous 760 mm. de mercure de pression. On remarquera que les gaz dégagés au début ne sont pas constitués d'ammoniac pur. Après avoir reçu une très grande quantité d'ammoniac pur correspondant à l'évaporation de l'excès d'ammoniac liquide, on voit, au moment de l'établissement de la tension d'équilibre apparaître des traces

d'hydrogène phosphoré. Il s'agit vraisemblablement de gaz demeuré fixé jusque-là par adsorption. On observe ensuite, durant le tracé du restant de la courbe, un dégagement d'ammoniac pur. Sur la fin on observe à nouveau un dégagement d'hydrogène phosphoré accompagné d'un très léger jaunissement des cristaux. Il s'agit d'un début de décomposition du phosphidure selon un processus que nous étudierons plus loin.

TABLEAU IV

Volume de gaz recueilli	Hydrogène phosphoré	Ammoniac	Total de l'ammoniac	Tension
0 cm ³	0 cm ³	0 cm ³	0 cm ³	171 mm
26,4		26,4	26,4	148
22,5	0,6	21,9	48,3	72
12,1	0,3	11,8	60,1	45,5
1,9		1,9	62	47,5
12,3	0,1	12,2	74,2	46
6,6		6,6	80,8	47,5
6,4		6,4	87,2	45,3
16,1		16,1	103,3	48
11,3		11,3	114,6	46
100		100	214,6	49
47,5		47,5	262,1	46
113		113	375,1	46
84,3		84,3	459,4	48
117		117	576,4	45
76,5		76,5	652,9	45
9,1		9,1	662	47,5
5,2		5,2	667,2	45
22,4		22,4	689,6	20,5
5,1		5,1	694,7	15
15		15	709,7	13,3
7,8		7,8	717,5	15
16,1		16,1	733,6	16
15,1		15,1	748,7	14
63		63	811,7	13
70		70	881,7	15
54,4		54,4	936,1	18
15		15	951,1	13
24,2		24,2	975,3	13
23,5		23,5	998,8	13
9,3	0,1	9,2	1 007,0	10
9,2	0,5	8,7	1 015,7	3,5
7,3	0,5	6,8	1 022,5	1
2,4	1,1	1,3	1 023,8	0,5

L'ensemble de ces résultats est représenté par la courbe de la figure 4 sur laquelle on a porté en abscisses les volumes d'ammoniac dégagés et, en ordonnées, les tensions.

On voit très nettement sur cette courbe l'existence de deux paliers correspondant à deux réactions d'équilibre.

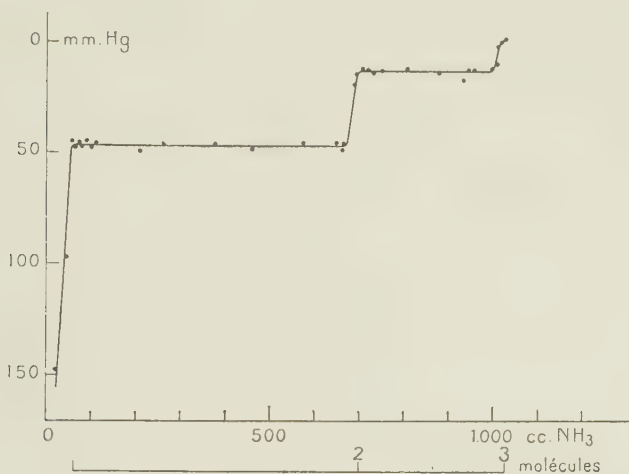


Fig. 4.

Si l'on porte en abscisse une graduation non plus en centimètres cubes mais en molécules par atome de lithium, on voit que le premier palier correspond au départ de deux molécules sous une tension fixe d'environ 47 mm. et le deuxième palier au départ d'une molécule sous une tension de l'ordre de 14 mm. Ces résultats peuvent être interprétés par les équations suivantes :



Le phosphidure de lithium di-ammoniacal $\text{PH}_2\text{Li}_2\text{NH}_3$ se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe blanche d'aspect crayeux. Son comportement vis-à-vis de l'eau ou des acides

est en tous points le même que celui du composé à quatre molécules d'ammoniac.

Le phosphidure mono-ammoniacal a le même aspect et les mêmes propriétés. Il est impossible d'arracher la dernière molécule d'ammoniac. A température inférieure à 0° le produit n'a aucune tension de dissociation ; à 0° il a une tension extrêmement faible. Il tend à jaunir et à se décomposer partiellement avec libération simultanée d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré. La réaction est extrêmement lente et ne donne lieu à aucun équilibre. A température plus élevée elle devient plus rapide. Nous l'étudierons plus loin.

Ce composé du lithium s'écarte donc assez nettement des phosphidures de sodium et de potassium PH_2Na et PH_2K par la présence de ces quatre molécules d'ammoniac. Encore faudrait-il faire une distinction entre, d'une part, trois de ces molécules qui paraissent assez lâchement fixées sur la molécule principale et, d'autre part, la quatrième qui semble jouer un rôle dans la structure même du composé.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SUR LES SOLUTIONS DE SODIUM OU DE POTASSIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Le phosphidure de sodium PH_2Na et le phosphidure de potassium PH_2K ont déjà été préparés et étudiés par Joannis (*l. c.*).

Nous les avons préparés à nouveau en utilisant l'appareillage et la technique précédemment décrits.

Purification du sodium et du potassium.

Nous avons purifié le sodium et le potassium par distillation dans le vide selon le procédé classique. Le métal distillé est recueilli dans de petites ampoules que l'on scelle dans le vide. On peut ainsi, en pesant l'ampoule avant de l'introduire dans l'appareil, puis en pesant les débris de verre à la fin de l'expérience, connaître exactement le poids de métal mis en réaction.

La préparation de ces ampoules se fait de la façon suivante. Le métal est placé dans un tube de fer que l'on dispose à l'intérieur d'un tube de pyrex. Ce tube est ensuite coudé et étiré de façon à former une allonge suivie d'olives. Il est en relation avec une trompe à mercure. On fait le vide puis on chauffe le tube avec un four à résistance. On tire les gaz à la trompe. Lorsque tout dégagement a cessé on élève la température. On observe vers 300° dans le cas du potassium, ou vers 350° dans le cas du sodium, l'apparition de

vapeurs violettes qui se condensent en un anneau argenté à la sortie du four. On dispose, à ce moment, un système de chauffage annexe mobile qui permet de régler le dépôt du métal dans telle ou telle région de l'allonge. Les premières fractions de métal reçues qui ne seront pas utilisées sont rassemblées dans la dernière olive. Les fractions suivantes sont rassemblées dans la première olive que l'on sépare en soudant les parties étirées.

Toute la difficulté de l'opération réside dans l'étirage des ampoules. Le métal doit être rassemblé au centre de l'ampoule et les deux pointes doivent être assez fines pour se briser facilement dans le tube à réaction.

On dispose ainsi de sodium et de potassium parfaitement brillants et ne révélant aucune trace d'impureté à l'analyse chimique.

Il est important de n'introduire dans l'appareil à distiller que du métal dégraissé par un passage dans de l'éther de pétrole. Faute d'avoir pris cette précaution, nous avons été gêné au cours des premiers essais par la distillation, vers 300°, de matières grasses venant souiller l'allonge et les olives destinées à recevoir le métal. Il s'agissait vraisemblablement d'huile de naphte sous laquelle le métal avait été conservé.

L'ampoule, ainsi préparée, est pesée puis introduite dans le tube à réaction. On fait le vide et après avoir fermé les robinets correspondants on sépare le tube à réaction du restant de l'appareil en ouvrant les rodages R_1 et R_3 . On incline alors l'appareil de façon à faire buter l'ampoule aux deux extrémités du tube jusqu'à ce qu'une des deux pointes se casse. A ce moment on réajuste le tube à réaction au restant de l'appareil, on fait le vide dans les canalisations et on opère exactement comme il a été dit pour le lithium. Le métal adhérent aux parois de l'ampoule se dissout dans l'ammoniac liquide. A la fin de l'expérience, lorsqu'on nettoiera l'appareil, on recueillera les débris de verre de l'am-

poule et on les pèsera. On aura ainsi utilisé une quantité connue de métal alcalin pur, n'ayant eu aucun contact avec les éléments de l'air.

Phosphidure de sodium.

On observe, en faisant barbotter à saturation de l'hydrogène phosphoré dans une solution de sodium dans l'ammoniac liquide, une brusque décoloration de la liqueur. Il reste un liquide limpide, légèrement jaunâtre. Nous avons laissé la température remonter lentement à 0° et avons maintenu le tube dans un bain de glace fondante. Il reste un liquide huileux jaune qui peut être décomposé soit en maintenant le tube à 0° et en tirant les gaz à la trompe à mercure, soit au contraire en chauffant à 20 ou 25°. Dans ce cas le liquide se met à bouillonner et on observe un vif dégagement gazeux. Dans un cas comme dans l'autre on recueille de l'ammoniac pur et il reste finalement un solide microcristallin blanc n'ayant pas de tension de dissociation appréciable à température ordinaire. Dans ces conditions, nous avons obtenu les résultats suivants :

	Poids de sodium mis en jeu	Quantité d'hydrogène phosphoré fixée		Quantité d'hydrogène dégagée	
		en cm ³	en moléc. par atome Na	en cm ³	en moléc. par atome Na
Exp. 1	0 g. 1700	165,6	1,00	86,3	0,52
» 2	0 g. 1452	137,5	0,97	73,5	0,52

Ces résultats ne peuvent que confirmer ceux publiés par Joannis et s'expriment par l'équation :



Le phosphidure de sodium se présente sous l'aspect d'une poudre blanche se décomposant immédiatement au contact de l'air.

Phosphidure de potassium.

On obtient par la même méthode une solution de phosphidure dans l'ammoniac liquide qui, réchauffé lentement à 0°, s'évapore complètement et abandonne des cristaux de phosphidure.

Pour 0 g. 1250 de potassium il est entré en réaction 69 cm³ 7 d'hydrogène phosphoré. On a recueilli 36 cm³ 3 d'hydrogène. Rapportées à un atome de métal ces valeurs correspondent à 0,985 molécule d'hydrogène phosphoré et 0,51 molécule d'hydrogène.

Là encore nous retrouvons l'équation proposée par Joannis :



Le phosphidure de potassium est relativement moins instable que le phosphidure de sodium. Il peut être manipulé à l'air sec sans altération immédiate. Nous avons pu l'examiner au microscope polarisant et constater qu'il cristallisait dans le système cubique.

CHAPITRE V

ACTION DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SUR LES SOLUTIONS DE CALCIUM DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

Nous avons essayé de préparer, à partir de calcium et de strontium, des phosphidures alcalino-terreux correspondant aux phosphidures alcalins précédemment décrits.

Les solutions de calcium-ammonium dans l'ammoniac liquide sont parfaitement stables à basse température ; il n'y a pas de formation d'amidure. Par ailleurs l'hydrogène n'a aucune action sur ces solutions. Il est donc possible de réaliser sur de telles solutions les expériences qui ont permis de préparer des phosphidures alcalins.

Nous utilisons un calcium électrolytique titrant 98,9 o/o de calcium. Les impuretés principales sont constituées par des chlorures, de l'aluminium et du silicium. La technique utilisée est exactement celle mentionnée à propos du phosphidure de lithium ammoniacal.

Le métal, pesé, est placé dans le tube à réaction. On fait le vide dans l'appareil. Le tube est plongé dans un dewar garni du mélange acétone-neige carbonique et l'on commence à condenser l'ammoniac. Il faut prendre soin de refroidir le tube d'adduction des gaz dans une gouttière garnie de neige carbonique afin d'éviter que l'ammoniac n'arrive à température ordinaire au contact de la solution, ce qui risquerait d'entraîner la formation d'amidure. On obtient une liqueur rougeâtre-mordorée qui, dans un excès d'ammoniac, prend l'aspect normal bleu intense des solutions de métaux alcalins ou alcalino-terreux dans l'ammoniac liquide.

La solution semble toutefois moins fluide que dans le cas des métaux alcalins et tend à grimper le long des parois.

Dès l'arrivée des premières bulles d'hydrogène phosphoré, il se forme un abondant précipité blanc qui forme une croûte et tend à obturer le tube d'arrivée des gaz. Nous avons ainsi été conduit à utiliser des solutions beaucoup plus diluées. Pour cela nous avons allongé le tube à réaction, ce qui permet de condenser un volume d'ammoniac plus grand. En opérant en solution relativement diluée de calcium, on peut éviter la formation de croûtes et avoir une réaction complète. Il reste à ce moment un précipité blanc surmonté d'une couche d'ammoniac liquide très légèrement teintée en jaune. On laisse alors la température remonter lentement jusqu'à 0°. L'excès d'ammoniac liquide s'évapore ; il reste dans le tube un solide blanc qui se présente sous un aspect comparable à celui du phosphidure de lithium ammoniacal. On tire les gaz à la trompe 10 cm³ par 10 cm³, de demi-heure en demi-heure, afin de laisser l'équilibre s'établir. On note les tensions lues sur le manomètre. On porte sur du papier millimétrique les tensions en ordonnée et les volumes de gaz reçus en abscisse. On observe sur la courbe obtenue l'amorce d'un palier qui correspond à une tension fixe de 46 mm. de mercure.

TABLEAU V

Exp.	Poids de calcium mis en jeu	Volume d'hydrogène phosphoré fixé exprimé		Volume d'hydrogène dégagé exprimé	
		en cm ³	en moléc. (par atome de métal)	en cm ³	en moléc. (par atome de métal)
1	0,2238	240	1,92	129	1,03
2	0,1520	174	2,03	85,5	1,00
3	0,1473	169	2,05	85,5	1,03
4	0,2293	253	1,98	129,5	1,01
5	0,1177	131,5	2,00	68	1,03

Nous avons rassemblé dans le tableau n° V les valeurs exprimant le volume d'hydrogène phosphoré entré en réaction et le volume d'hydrogène dégagé.

Nous voyons donc que, pour un atome de calcium, il entre en réaction deux molécules d'hydrogène phosphoré. On recueille simultanément une molécule d'hydrogène.

Le produit final resté dans l'appareil possède une tension fixe de dissociation en ammoniac. Il s'agit donc, comme dans le cas du phosphidure de lithium, d'un composé ammoniacal.

Ces résultats peuvent être interprétés par l'équation suivante :



Il reste à déterminer ce nombre n de molécules d'ammoniac fixé sur le phosphidure. Pour cela nous avons tracé la courbe des tensions de dissociation en ammoniac à 0° en fonction du volume de ce gaz dégagé.

Les valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau n° VI. Ces valeurs correspondent à une prise de métal de 0 gr. 236.

TABLEAU VI

Volume de gaz recueilli	Hydrogène phosphoré	Ammoniac	Volume total d'ammoniac	Tension
0 cm ³				130 mm
28,8		28,8	28,8	45
8,3		8,3	37,1	46
14,8	0,1	14,7	51,8	43
15,9	0,2	15,7	67,5	46
28,3		28,3	95,8	46
56		56	151,8	44
96,5		96,5	249,3	46
127,5		127,5	376,8	44
102,5		102,5	479,3	48
19		19	498,3	46
49,8	0,2	49,6	547,9	36
4		4	551,9	14
4,8	0,2	4,6	556,5	6
3,1	0,1	3	559,5	1
1	0,1	0,9	560,5	0

On remarquera sur ce tableau que les gaz dégagés contiennent des traces d'hydrogène phosphoré suffisamment faibles pour être négligées devant le volume d'ammoniac. Ces valeurs nous ont servi à tracer la courbe de la figure 5. Nous

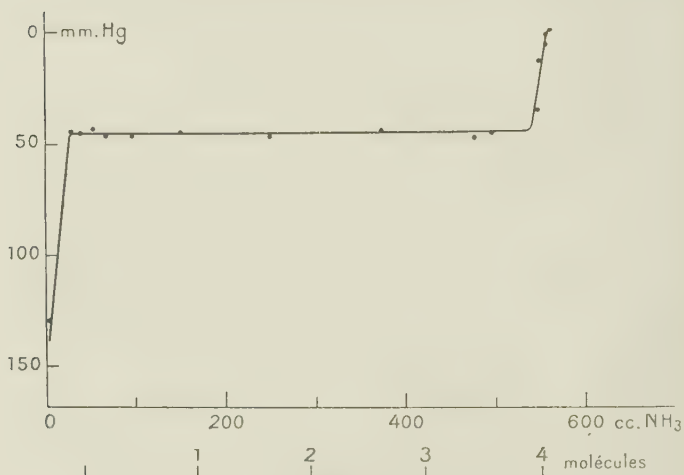


Fig. 5.

voyons, sur cette courbe, un palier correspondant au départ d'un volume d'ammoniac représentant environ 4 molécules.

Un certain nombre d'expériences similaires nous ont permis de tracer des courbes semblables. Les volumes d'ammoniac dégagés sous tension fixe sont rapportés sur le tableau VII.

Il reste dans l'appareil, lorsque ces quatre molécules d'ammoniac ont été extraites, une poudre blanche amorphe légère d'aspect crayeux, n'ayant aucune tension appréciable à la température de 0°. Nous avons attaqué sous vide avec précaution ce composé blanc par un excès d'acide chlorhydrique dilué. On a un dégagement d'hydrogène phosphoré et formation de chlorure de calcium et de chlorure d'ammonium. La liqueur obtenue et les eaux de lavage du tube sont

TABLEAU VII

Exp.	Poids de métal mis en jeu	Volume d'ammoniac reçu sous tension fixe exprimé	
		en cm ³	en molécule par atome de calcium
1	0,216	478	3,95
2	0,1473	325	3,94
3	0,1022	229	4,00
4	0,0973	215	3,96

introduites dans un appareil Delattre. On alcalinise le milieu et dose l'ammoniac après entraînement à la vapeur d'eau. Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

Expérience 1. . .	1,93 molécule
Expérience 2. . .	1,92 molécule
Expérience 3. . .	1,99 molécule

Cette valeur est assez voisine de deux molécules. Le nombre de molécules extrait sous tension fixe, correspondant par ailleurs à quatre, on voit que le nombre total de molécules d'ammoniac, entrant dans la molécule du composé primitif, est six. La formule du phosphidure de calcium ammoniacal obtenu est donc : $(\text{PH}_2)_2\text{Ca}_6\text{NH}_3$.

La perte des quatre molécules d'ammoniac sous tension fixe correspond à l'équilibre :



Ce phosphidure $(\text{PH}_2)_2\text{Ca}_6\text{NH}_3$ se présente sous l'aspect d'une poudre blanche microcristalline cubique, tout à fait semblable au phosphidure de lithium ammoniacal $\text{PH}_2\text{Li}_4\text{NH}_3$. Il est insoluble ou très peu soluble dans l'ammoniac liquide. Lorsqu'il est pur il n'est pas spontanément inflammable, mais lorsqu'il contient des traces du phosphidure diammoniacal, il s'enflamme spontanément. En prati-

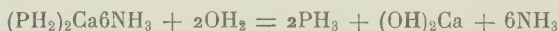
que, pour avoir un produit qui ne soit certainement pas spontanément inflammable, il faut l'extraire de l'appareil avant d'avoir atteint la tension fixe de dissociation. De toute façon, il est très rapidement altérable à l'air.

Attaqués avec précaution sous vide par de l'eau privée d'air ou par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, les deux composés donnent l'un comme l'autre un dégagement

Poids de métal mis en jeu	Hydrogène phosphoré dégagé sous l'action de l'eau exprimé	
	en cm ³	en molécule par atome de calcium
0,0905	102	2,02
0,0775	85	1,98

d'hydrogène phosphoré pur non spontanément inflammable. Après congélation des solutions obtenues et extraction des gaz à la trompe, nous avons reçu en tout un volume d'hydrogène phosphoré correspondant à deux molécules.

Ces résultats peuvent être interprétés par l'équation :



Le phosphidure diammoniacal $(\text{PH}_2)_2\text{Ca}_2\text{NH}_3$ ne possède, à température ordinaire, aucune tension de dissociation. Il se décompose à partir de 55° avec dégagement simultané d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré. On se trouve dans le même cas qu'avec le phosphidure de lithium monoammoniacal PH_2LiNH_3 . Il est impossible d'extraire les dernières molécules d'ammoniaque.

En résumé, par action de l'hydrogène phosphoré PH_3 sur une solution de calcium ammonium dans l'ammoniac liquide, on obtient un composé de formule $(\text{PH}_2)_2\text{Ca}_6\text{NH}_3$ que nous avons appelé phosphidure de calcium ammoniacal. Ce composé perd sous tension fixe quatre molécules d'ammoniac

pour donner un phosphidure diammoniacal $(\text{PH}_2)_2\text{Ca}_2\text{NH}_3$.

Des essais semblables réalisés sur une solution de strontium ammonium n'ont pas conduit à l'isolement de composés définis. On obtient, comme avec le calcium ammonium, un précipité cristallin blanc. La quantité d'hydrogène phosphoré fixé ne dépasse pas 70 o/o de la quantité théoriquement exigée pour la formation de phosphidure. La quantité d'hydrogène dégagée est par contre supérieure à la quantité attendue. Le produit restant après évaporation de l'excès d'ammoniac dégage, sous l'action de l'eau, de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. Il se décompose à chaud avec dégagement simultané d'hydrogène phosphoré, d'ammoniac et d'hydrogène. Il s'agit, vraisemblablement, d'un mélange mal défini contenant un phosphidure de strontium ammoniacal que nous n'avons pu isoler.

CHAPITRE VI

DÉCOMPOSITION DU PHOSPHIDURE DE LITHIUM SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR ET DU VIDE

Dispositif de chauffage.

Nous avons vu, au cours de la description de l'appareil, que les deux rodages soudés aux tubes d'adduction et de départ des gaz du tube à réaction doivent être dans le prolongement l'un de l'autre, de façon à constituer un axe de rotation. On peut ainsi, au cours des expériences, incliner le tube à réaction d'un angle quelconque entre la position horizontale et la position verticale, sans qu'il cesse, pour cela, d'être en relation avec le restant de l'appareil. Il peut, de cette façon, être placé à l'intérieur d'un four à résistance horizontal. Dans la position verticale il serait en effet impossible d'empêcher l'échauffement des parties hautes de l'appareil par le courant d'air ascendant. Dans ce cas, le mélange de vaseline et de paraffine qui sert à graisser les rodages et les robinets, fond et coule à l'intérieur du tube. On risque d'avoir des rentrées d'air particulièrement dangereuses lorsque l'appareil est garni de phosphures chauffés à haute température.

Pour chauffer l'appareil on incline donc le tube jusqu'à ce qu'il ne fasse plus qu'un angle très faible avec l'horizontale et on fait glisser autour, jusqu'à 3 cm. du rodage, un four à résistance monté sur un support mobile.

Un tube de plomb, parcouru par un courant d'eau froide, est enroulé autour du rodage. Un écran en carton d'amiante achève de protéger le haut du tube. On peut ainsi, en opé-

rant avec un tube de quartz, se maintenir à des températures comprises entre 650° et 700° sans avoir d'échauffement sensible du rodage. Un couple Chromel-Alumel, placé à l'intérieur du four, à hauteur du fond du tube à réaction, indique la température.

Nous avons décrit, dans le chapitre consacré au phosphidure de lithium, les composés $\text{PH}_2\text{Li}_4\text{NH}_3$, $\text{PH}_2\text{Li}_2\text{NH}_3$ et PH_2LiNH_4 .

Nous étudierons successivement l'action de la chaleur sur chacun d'eux. Nous avons vu, en traçant les courbes de dissociation de ces phosphidures, que les gaz reçus lors de l'extraction de la troisième molécule d'ammoniac sont souillés d'hydrogène phosphoré. Simultanément le produit change d'aspect et prend une teinte très légèrement jaune. La décomposition du phosphidure monoammoniacal, quoique très lente, est donc déjà certaine à 0°. L'expérience suivante le confirme : on fait le vide sur ce composé que l'on maintient à la température de 0°. On voit apparaître au bout de quelques heures une tension qui croît très lentement. Après 48 heures elle est encore extrêmement faible. Pour une quantité de phosphidure correspondant à 0,1035 de métal, nous avons extrait à ce moment 1 cm³ 4 d'ammoniac et 1 cm³ 1 d'hydrogène phosphoré.

Pour le même laps de temps, à + 10°, nous avons reçu 51 cm³ 6 d'ammoniac et 23 cm³ 3 d'hydrogène phosphoré. A partir de 25° la décomposition devient beaucoup plus rapide. A 40°, dans le vide, en quelques heures, on obtient une décomposition totale. Il reste un solide amorphe jaune.

Pour étudier la décomposition de ce phosphidure monoammoniacal, nous avons préparé le phosphidure $\text{PH}_2\text{Li}_4\text{NH}_3$ et avons tiré l'ammoniac à la trompe à 0° jusqu'à tension nulle. Il reste à ce moment dans l'appareil le phosphidure monoammoniacal. Nous avons alors élevé la température jusqu'à 50° et avons reçu un mélange d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré. La quantité totale d'ammoniac reçue

depuis le début correspond aux quatre molécules; la quantité d'hydrogène phosphoré reçue entre 0° et 50° correspond à une demi-molécule.

Exp.	Poids de métal mis en jeu	Volume de PH_3 reçu entre 0° et 50°		Volume d'ammoniac reçu depuis le début de la décomposition	
		en cm^3	en molécule par atome de métal	en cm^3	en molécule par atome de métal
1	0,1083	176	0,505	1 360	3,90
2	0,0895	136	0,47	1 135	3,93

Il faut remarquer que l'extraction des dernières fractions gazeuses est assez pénible. Il faut tirer énergiquement à la trompe à mercure pendant plusieurs heures de suite. Il reste finalement un solide jaune n'ayant aucune tension de dissociation.

Pour étudier la décomposition du phosphidure diammoniacal, nous préparons d'abord le composé $\text{PH}_2\text{Li}_4\text{NH}_3$, puis nous tirons à partir de la tension fixe de 47 mm. à 0°, un volume d'ammoniac un peu inférieur à deux molécules. On est ainsi certain de ne pas avoir de phosphidure mono-ammoniacal dans l'appareil. Nous élevons progressivement la température et constatons une augmentation lente et régulière de la tension. Vers 70° le produit jaunit et on observe un dégagement simultané d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré.

Pour une quantité de produit correspondant à 0,0520 de métal, nous avons recueilli entre 70° et 80°, 86 cm^3 d'hydrogène phosphoré, soit 0,51 molécule pour un atome de lithium.

Le volume total d'ammoniac reçu depuis le composé tétra-ammoniacal est de 660 cm^3 , soit 3,92 molécule. Le produit restant présente le même aspect que celui obtenu à partir du phosphidure mono-ammoniacal.

L'action de la chaleur sur le phosphidure tétra-ammoniacal $\text{PH}_2\text{Li}_4\text{NH}_3$ est assez différente. On part du produit conservé à 0° sous une tension en ammoniacque un peu supérieure à 47 mm., de façon à ne pas avoir amorcé la formation de phosphidure diammoniacal. On élève lentement la température. La tension augmente régulièrement. Vers 50° les cristaux blancs s'humidifient, puis fondent en donnant un liquide huileux limpide légèrement verdâtre. Les gaz en équilibre avec le liquide ainsi obtenu sont toujours constitués d'ammoniac pur. Le phosphidure n'est donc pas encore décomposé. Cette décomposition s'amorce vers 55°. A cette température le liquide se met à bouillonner et on observe un abondant dégagement gazeux d'un mélange d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré. On voit simultanément apparaître au fond du tube un dépôt solide jaune clair. En maintenant la température entre 55 et 60° le liquide disparaît complètement. Il reste dans l'appareil un solide pulvérulent jaune, n'ayant aucune tension de dissociation et sur lequel on fait le vide. Contrairement à ce qui est observé pour les deux autres phosphidures, le dégagement gazeux se fait ici très facile-

TABLEAU VIII

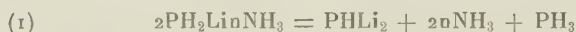
Produit étudié	Poids de méta	Hydrogène phosphoré dégagé en centimètres cubes						En molécule par atome de métal
		0/50°	50/55°	55/60°	60/70°	70/80°	80/90°	
PH_2LiNH_3	0,1083	176	0	0	0	0	0	0,50
	0,0895	136	0	0	0	0	0	0,47
$\text{PH}_2\text{Li}_2\text{NH}_3$	0,0520	0	0	0	0	86	0	0,51
$\text{PH}_2\text{Li}_4\text{NH}_3$	0,0640	0	↑	0	108	0	0	0,52
	0,0577	0	0	0	93	0	0	0,50
	0,0997	0	0	0	168	0	0	0,52
	0,0533	0	0	0	88	0	0	0,51
	0,1229	0	↓	0	190	0	0	0,48

ment ; les derniers centimètres cubes sont extraits à la trompe à mercure très rapidement, sans aucune difficulté.

Le volume d'hydrogène phosphoré recueilli au cours de cette décomposition est toujours voisin d'une demi-molécule, comme en témoignent les cinq expériences mentionnées à la fin du tableau VIII.

Sur ce tableau nous avons rassemblé les résultats expérimentaux concernant la décomposition des différents phosphures de lithium sous l'action de la chaleur.

Nous voyons donc que, sous l'action de la chaleur, les différents composés du type $\text{PH}_2\text{Li}_n\text{NH}_3$ perdent la totalité de leur ammoniac et une demi-molécule d'hydrogène phosphoré. Ces résultats peuvent être représentés par l'équation :



Ce mode de décomposition est à rapprocher de celui d'un arséniure de lithium hydrogéné ammoniacal de formule $\text{AsH}_2\text{Li}_2\text{NH}_3$ qui perd, sous l'action du vide à 0° , la totalité de son ammoniac et une demi-molécule d'hydrogène arsénié en donnant un arséniure monohydrogéné AsHLi_2 ⁽¹⁾.



Le phosphure dimétallique monohydrogéné PHLi_2 correspond à l'imidure de lithium NHLi_2 . Cet imidure est lui-même obtenu par décomposition à chaud de l'amidure de lithium suivant l'équation :



L'analogie entre les trois équations (1), (2) et (3) souligne la parenté existant entre ces composés.

Ce phosphure monohydrogéné sera préparé de préférence par décomposition du phosphure de lithium tétra-ammoniacal fondu. Le produit ainsi obtenu est beaucoup plus homogène et plus compact que celui obtenu à partir des phosphures di ou mono ammoniacaux. Il se présente sous

(1) LEGOUX, *Bul. Soc. Chim.*, [5], 7 (1940), 549.

l'aspect d'une poudre amorphe jaune, devenant jaune pâle à -70° , blanche à la température de l'air liquide et reprenant sa teinte jaune à température ordinaire. Il se décompose rapidement à l'air humide. Il s'oxyde lentement à l'air en blanchissant. Il prend feu au contact de l'eau en présence d'air.

Action de l'eau sous vide.

Les expériences relatives à l'action de l'eau sur les produits de décomposition des différents phosphidures de lithium, nous ont donné des résultats paraissant au premier abord assez différents.

Nous étudierons pour commencer l'attaque du phosphure monohydrogéné obtenu à partir du phosphidure tétra-ammoniacal fondu.

On introduit goutte à goutte de l'eau privée d'air dans l'appareil maintenu sous vide. La réaction, très violente, donne lieu à un échauffement considérable du tube. La solution obtenue est congelée et les gaz sont tirés à la trompe. On recueille un mélange gazeux spontanément inflammable constitué d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré. Il reste une liqueur trouble qui, traitée par un oxydant, se clarifie et donne abondamment la réaction des phosphates. Les volumes de gaz dégagés et leurs proportions relatives varient d'une expérience à l'autre. Nous avons alors repris ces expériences en refroidissant le tube à réaction dans un dewar garni de neige carbonique. L'eau introduite goutte à goutte dans l'appareil se vaporise immédiatement et va se condenser sur le fond du tube garni de phosphure maintenu à -70° . On laisse la température remonter légèrement en abaissant le dewar. On observe alors un dégagement gazeux très lent, témoin d'une réaction régulière, n'ayant rien de commun avec la violente réaction obtenue dans les expériences précédentes. On obtient un dégagement d'hydrogène phosphoré non spontanément

inflammable et dépourvu de toute trace d'hydrogène. Il reste dans le tube à réaction une solution limpide qui, après traitement à l'ébullition par de l'eau régale, ne donne pas de réaction positive au réactif molybdique. Les résultats de trois expériences réalisées dans ces conditions sont rassemblés ci-dessous :

Exp.	Poids de métal mis en réaction	Hydrogène phosphoré recueilli	
		en cm ³	en molécule par atome de métal
1	0,0533	85	0,49
2	0,0640	97	0,47
3	0,0577	91	0,49

Le dégagement d'hydrogène phosphoré correspond ainsi sensiblement à une demi-molécule par atome de métal et peut être représenté par l'équation suivante :



L'attaque par l'eau du phosphure jaune obtenu à partir des phosphidures mono ou di-ammoniacaux, est extrêmement violente. Dès l'introduction dans le tube de la première goutte d'eau le produit devient incandescent. On recueille un mélange gazeux spontanément inflammable constitué d'environ 70 o/o d'hydrogène et 30 o/o d'hydrogène phosphoré.

En opérant à -70° comme il a été dit plus haut, on diminue un peu la teneur en hydrogène des gaz dégagés. Nous avons recueilli un mélange spontanément inflammable constitué de 58 o/o d'hydrogène et 42 o/o d'hydrogène phosphoré. Dans ce cas comme dans l'autre, il reste dans le tube un dépôt de phosphore.

Cette différence d'action de l'eau sur les deux produits préparés à partir de phosphidure tétra-ammoniacal fondu et à partir des phosphidures mono ou di-ammoniacaux ne peut

être attribuée à une différence de nature chimique. Il s'agit simplement d'une différence d'état physique. Dans un cas on a un produit homogène assez dense provenant de la décomposition d'un liquide ; dans l'autre on a un solide poreux provenant lui-même de la décomposition d'un solide. Cette grande porosité explique l'impossibilité de ralentir suffisamment la réaction pour empêcher l'échauffement du milieu et cet échauffement entraîne la décomposition de l'hydrogène phosphoré dégagé.

Cette différence de réactivité apparaît encore dans le comportement de ces composés vis-à-vis de l'air sec. Le produit poreux s'oxyde rapidement et prend en quelques heures une couleur blanchâtre, alors qu'il faut plusieurs jours à l'autre produit pour s'oxyder superficiellement.

Action de la chaleur.

Nous avons étudié l'action de la chaleur sur le phosphure de lithium monohydrogéné PHLi_2 préparé par décomposition à 55° du phosphidure fondu. Le produit conservé sous vide à température ordinaire est chauffé lentement. La couleur jaune passe à l'orangé vers 100° , puis au jaune ocre vers 140° . On observe un léger dégagement d'hydrogène phosphoré entre 100° et 150° , puis d'hydrogène entre 150° et 200° . Il reste un produit poreux rouge brique. La température peut être ensuite élevée jusqu'à 650° sans donner lieu à aucun dégagement gazeux.

Poids de métal mis en réaction	Gaz dégagés en cm^3							
	15 à 100°		100 à 150°		150 à 200°		200 à 650°	
	PH_3	H_2	PH_3	H_2	PH_3	H_2	PH_3	H_2
0,0716	0	0	10,7	0	0	15	0	0
0,0663	0	0	9	0	1,3	14,9	0	0
0,099	0	0	8	0	2,2	21	0	0

Il reste un culot brun noirâtre moulé sur le tube, à cassure conchoïdale brillante, prenant feu au contact de l'eau, relativement stable à l'air sec. L'attaque par l'eau sous vide donne un dégagement lent d'un mélange spontanément inflammable constitué de 82 o/o d'hydrogène phosphoré et 8 o/o d'hydrogène. Il reste un abondant dépôt rouge jaunâtre au fond du tube.

Ces résultats sont assez difficilement interprétables. Le dégagement gazeux observé entre 100° et 200° témoigne de la décomposition du phosphure primitif. Rien ne permet de préciser la nature des produits de décomposition. On peut tout au plus affirmer qu'il n'y a ni métal libre, ni phosphore libre, ni hydrure de lithium. A 650°, en effet, l'appareil de quartz aurait certainement été attaqué par le métal libre, le phosphore aurait distillé vers les parties froides et on aurait observé la dissociation de l'hydrure de lithium. Il s'agit vraisemblablement d'un mélange assez complexe de phosphures.

Action de l'ammoniac liquide.

Nous avons étudié l'action de l'ammoniac liquide sur le phosphure PHLi_2 .

La poudre jaune change d'aspect et prend une teinte blanchâtre au contact de l'ammoniac liquide. La liqueur surmontant le produit présente la couleur d'une solution concentrée de chlorure ferrique. Cette coloration est probablement due à la dissolution d'une petite quantité de ce phosphure. On laisse la température remonter à 0°; l'ammoniac distille; il reste dans l'appareil une poudre parfaitement blanche. Nous avons alors maintenu l'appareil dans un bain de glace fondante et avons tiré les gaz à la trompe. On observe l'établissement d'une tension fixe. On recueille de l'ammoniac pur. Il s'agit donc d'un composé ammoniacal défini possédant une tension de dissociation à 0°.

Nous avons cherché à préciser la formule de ce composé. Une première difficulté résidait dans le fait que la réaction de formation de cet ammoniacate hypothétique était une réaction entre un solide et un liquide, le produit de la réaction étant lui-même un solide insoluble ou peu soluble dans l'excès de liquide. Il était donc probable qu'il serait difficile d'avoir des réactions complètes.

Nous avons préparé une quantité de phosphure monohydrogéné PHLi_2 correspondant à c. g. 0,99 de métal; nous avons condensé dessus environ 8 cm^3 d'ammoniac liquide, puis avons laissé la température remonter à 0° . Nous avons alors tracé une courbe des tensions de dissociation en fonction du volume d'ammoniac recueilli. Au cours de cette expérience, nous avons recueilli 263 cm^3 d'ammoniac sous une tension fixe de 46 mm. de mercure, puis 130 cm^3 sous 15 mm. et enfin 254 cm^3 souillés de 6 cm^3 d'hydrogène phosphoré sous une tension très faible indéterminée. Pratiquement il a fallu deux journées d'extraction ininterrompue à la trompe à mercure pour recueillir ces 250 cm^3 . Sur la fin, le produit blanc a repris son aspect primitif jaune.

L'examen de ces trois valeurs nous montre que les quantités d'ammoniac recueillies sous les différentes tensions fixes, sont entre elles, à moins de 2,5 0/0 près, dans le rapport de 1 à 2. Nous avons interprété ces résultats en admettant que ces trois valeurs correspondaient au départ de deux, puis d'une et, à nouveau, de deux molécules d'ammoniac. La valeur représentant une molécule serait ainsi de 130 cm^3 à 0° sous 760 mm. de mercure. Cette même valeur, calculée d'après le poids de lithium mis en jeu, est de 160 cm^3 . L'écart entre ces deux valeurs serait dû au fait que 19 0/0 du phosphure monohydrogéné n'aurait pas réagi sur l'ammoniac liquide.

Nous avons repris une expérience similaire en employant une quantité d'ammoniac supérieure et surtout en assurant un brassage énergique du mélange de phosphure et d'ammo-

niac. Pour cela, après avoir condensé l'ammoniac nous avons, à intervalles réguliers, déclanché de brusques passages d'ammoniac gazeux dans le tube à réaction. La poudre est ainsi constamment maintenue en suspension dans le milieu liquide. L'expérience, qui porte sur 0,0650 de lithium, a donné l'ensemble de résultats rapportés sur le tableau IX. Sur la fin le dégagement gazeux étant extrêmement lent et les équilibres très longs à se rétablir, nous avons élevé la température de 0° à 25° et avons tiré tous les gaz jusqu'à tension nulle.

[TABLEAU IX

Volume de gaz recueilli	PH ₃	NH ₃	Somme de l'ammoniac	Tension
0 cm ³				136 mm.
12,3		12,3	12,3	67
11,7	0,2	11,5	23,8	50
23,7	0,5	23,2	47,0	47
12,5	0,1	12,4	59,4	47
11,2		11,2	70,6	46
66,4		66,4	137,0	46
13,3		13,3	161,8	48
40		40	201,8	45
14,3		14,3	216,1	45
6,3		6,3	222,4	31
12,6	0,2	12,4	234,8	14
7,7	0,1	7,6	242,4	15
33,6		33,6	276	15
18,7		18,7	294,7	14
21,3		21,3	316	15
8,4	0,3	8,1	324,1	10
7,7	0,3	7,4	331,5	10
6,7		6,7	338,2	10
23,2	0,4	22,8	361	9
à 25° 162,2	7,2	155	516	

Les valeurs portées sur ce tableau nous ont servi à tracer la courbe de la figure 6. Nous voyons sur cette courbe un palier AB correspondant au départ de 196 cm³ sous une tension de 47 mm. et un palier BC correspondant au départ de

97 cm³ sous 15 mm. A partir du point C on a encore recueilli, à 25°, un volume de 198 cm³. Ces valeurs correspondraient au départ de deux, puis d'une, puis à nouveau de deux molécules d'ammoniac, ce qui donnerait comme valeur à la molé-

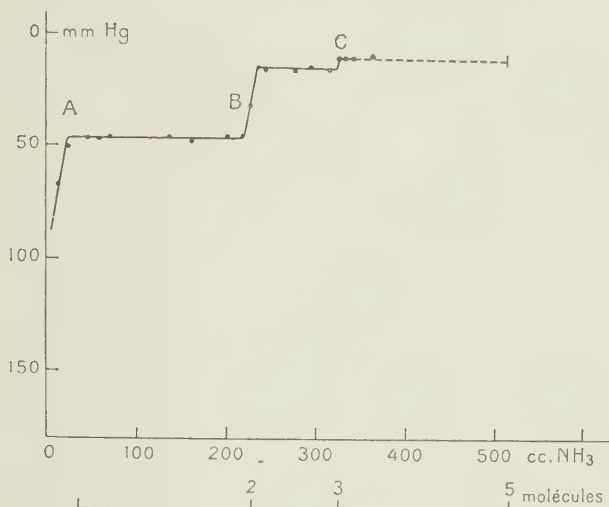


Fig. 6.

cule un volume de 98 cm³ environ. Cette même valeur, calculée d'après le poids de lithium mis en jeu, est de 105 cm³. L'écart entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est ainsi considérablement diminué.

Nous concluons en admettant que le phosphure monohydrogéné PHLi_2 réagit sur l'ammoniac liquide en donnant un ammoniacate $\text{PHLi}_2\cdot 5\text{NH}_3$. Cet ammoniacate se décompose à 0° en donnant lieu aux équilibres :



Ce dernier ammoniacate se décompose lui-même en réagissant

nérant le composé primitif :

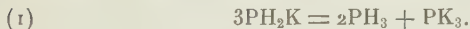


En résumé les phosphidures de lithium ammoniacaux se décomposent sous l'action de la chaleur en donnant naissance à un composé monohydrogéné homologue d'un imidure. Ce composé est détruit par l'eau sous réserve de certaines conditions opératoires, avec libération d'hydrogène phosphoré pur; il réagit sur l'ammoniac liquide en donnant des ammoniacates définis.

CHAPITRE VII

DÉCOMPOSITION DES PHOSPHIDURES DE SODIUM ET DE POTASSIUM SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR ET DU VIDE

La décomposition sous l'action de la chaleur du phosphidure de potassium PH_2K et du phosphidure de sodium PH_2Na a déjà été étudiée par Joannis ⁽¹⁾. Cet auteur mentionne brièvement, à la fin d'une publication, que ces phosphidures se décomposent à chaud dans le vide avec dégagement d'hydrogène phosphoré et formation d'un solide jaune « *par une réaction analogue à celle qui transforme l'amidure en azoture* ». Cette phrase précède immédiatement l'équation :



Sur la foi de cette publication on a couramment admis qu'il existait ainsi des phosphures PNa_3 et PK_3 obtenus par décomposition à chaud dans le vide des phosphidures correspondants.

L'expression « *par une réaction analogue à celle qui transforme l'amidure en azoture* », laisse penser que Joannis admettait comme mode de décomposition des amidures l'équation suivante :



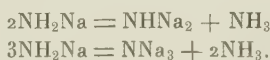
Or, ce mode de décomposition, qui avait été proposé par Gay-Lussac et Thénard ⁽²⁾, n'a jamais été admis par aucun des auteurs qui, depuis, ont étudié la question des amidures

⁽¹⁾ JOANNIS, *C. R.*, 119 (1894), 558.

⁽²⁾ GAY-LUSSAC et THÉNARD, *Recherches Physico-chimiques*, Paris, 1, (1811), 345.

alcalins. Thiterley ⁽¹⁾ a montré que l'amidure de potassium distille sans se décomposer entre 400° et 500°. A température plus élevée il y a séparation du métal et dégagement d'un mélange d'azote et d'hydrogène dans le rapport 1/2. Il se forme à côté une faible quantité d'ammoniac qui n'excède pas 2,8 o/o de l'azote dégagé. L'auteur n'a pas retrouvé le produit infusible noir décrit par Gay-Lussac et Thénard comme devant être un azoture. L'amidure de sodium se décompose dans les mêmes conditions suivant un mécanisme identique.

J. M. Mac Gee ⁽²⁾ a étudié la décomposition de l'amidure de sodium en présence d'un catalyseur au platine. Dans ces conditions il obtient entre 270° et 300° un dégagement d'ammoniac. Ce dégagement pourrait être expliqué par la formation d'imidure ou d'azoture :



Le rapport atomique $\frac{\text{Na}}{\text{N}}$ déterminé sur le produit résultant de cette décomposition, a une valeur de 1,658. Ce rapport serait de 1 s'il s'agissait d'amidure et de 2 ou de 3 s'il s'agissait d'imidure ou d'azoture. L'auteur pense qu'il s'agit d'un mélange.

Sakurazawa et Hara ⁽³⁾ ont étudié cette même décomposition en présence d'un catalyseur du fer. Ils ont observé, entre 300° et 330° la décomposition de 90 à 93 o/o de l'amidure. Il se dégage de l'azote et de l'hydrogène en quantités équimoléculaires. Il resterait de l'hydrure de sodium. Ces faits sont exprimés par l'équation :



A aucun moment ces auteurs ne mentionnent la forma-

⁽¹⁾ THITERLEY, *J. Ch. Soc.*, 65 (1894), 511; *J. Ch. Soc.*, 71 (1897), 469.

⁽²⁾ J. M. MAC GEE, *J. Am. Ch. Soc.*, 43 (1921), 586.

⁽³⁾ SAKURAZAWA et HARA, *J. Soc. Chim. Ind. Japan* (supp.), 40, 10 B, janv. 1937.

tion d'azoture ou d'imidure. Il est donc parfaitement établi que les amidures alcalins ne se décomposent pas sous l'action de la chaleur en donnant des azotures suivant le mécanisme admis par Joannis.

Pour cette raison il nous a paru utile de reprendre l'étude de la décomposition des phosphidures. Nous avons trouvé des résultats très différents de ceux prévus par cet auteur.

Décomposition du phosphidure de sodium.

Une quantité de phosphidure de sodium correspondant à 0 g. 1940 de métal est chauffée sous vide dans le tube à réaction. Les volumes de gaz dégagés et l'ensemble des observations faites sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU X

Intervalle de température	Volume de gaz recueilli			Observations
	NH ₃	PH ₃	H ₂	
0°- 70°	0 cm ³	0 cm ³	0 cm ³	Jaunissement
70°- 80°	3,9	47,3	0	
80°- 90°	0	8,6	0	
90°-100°	0	26,2	0,3	Brunissement.
100°-150°	0	8,4	0,9	
150°-200°	0	0	10,1	
200°-250°	0	0	9,7	Distillation de sodium.
250°-300°	0	0	12,7	
300°-350°	0	0	14,8	
350°-380°	0	0	5,6	
380°-400°	0	0	0	
400°-500°	0	0	0	

Le dégagement gazeux observé à 70°, d'abord assez vif, se ralentit rapidement. Après avoir tiré à la trompe les gaz dégagés dans un intervalle de température, on doit effectuer

une nouvelle élévation de température pour observer un nouveau dégagement.

Nous observons ainsi trois phénomènes successifs :

1) Jaunissement et dégagement d'hydrogène phosphoré entre 70 et 100°.

2) Brunissement et dégagement d'hydrogène entre 100 et 380°.

3) Distillation de sodium à partir de 380°.

La délimitation de température entre le premier phénomène et le deuxième n'est pas rigoureuse. Pratiquement, on reçoit des traces d'hydrogène dès 90° et le dégagement d'hydrogène phosphoré se poursuit encore au-dessus de 100°. La quantité totale d'hydrogène phosphoré reçue a été de 90 cm³ 5 soit 0,478 molécule pour une molécule de phosphidure. On a reçu au début 3 cm³ 9 d'ammoniac probablement demeurés fixés par adsorption sur les cristaux de phosphidure.

Quatre expériences du même type nous ont donné des résultats comparables :

Exp.	PH ₃ dégagé par molécule de phosphidure
1	0,478 molécule
2	0,455 »
3	0,465 »
4	0,465 »

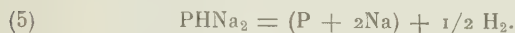
Nous recueillons ainsi, à partir de 70°, un volume d'hydrogène phosphoré toujours compris entre 0,45 et 0,48 molécule. Il reste un solide jaune pulvérulent, n'ayant aucune tension de dissociation à température inférieure à 100° et se décomposant avec dégagement d'hydrogène à température supérieure.

Ce dégagement d'hydrogène phosphoré pourrait être expliqué par les réactions suivantes :



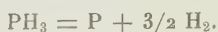
Dans un cas nous devrions recevoir par molécule de phos-

phidure 0,666 molécule d'hydrogène phosphoré. Dans l'autre cas nous devrions en recevoir 0,50 molécule seulement. Or, nous en avons reçu une quantité toujours inférieure de 4 à 9 o/o à 0,50 molécule. Nous concluons donc à la formation d'un phosphure monohydrogéné. Ce phosphure monohydrogéné se décompose au-dessus de 100° en perdant la totalité de son hydrogène.



Dans l'expérience décrite plus haut, nous avons reçu 90 cm³ 5 d'hydrogène phosphoré à la place des 94 cm³ 5 calculé d'après l'équation (4). Il nous manque donc 4 cm³ d'hydrogène phosphoré. Au-dessus de 100° nous avons ensuite reçu 54 cm³ 1 d'hydrogène alors que nous aurions dû en recevoir 47,2 d'après l'équation (5). Ces 6 cm³ 9 d'hydrogène en excès sont en partie expliqués par les 4 cm³ d'hydrogène phosphoré manquant à la réaction précédente. En effet, 4 cm³ d'hydrogène phosphoré correspondent à 6 cm³ d'hydrogène.

Il faut ainsi admettre que lors de la décomposition du phosphidure à partir de 70°, une fraction de l'hydrogène phosphoré resterait fixée sur le phosphure jaune et se décomposerait ultérieurement sous l'action de la chaleur selon l'équation :



Du reste, l'extraction de l'hydrogène phosphoré au cours de la décomposition du phosphidure est toujours pénible. Il faut tirer les gaz durant des heures à la trompe à mercure sous une tension extrêmement faible.

On pourrait encore admettre, pour expliquer cette déficience constante en hydrogène phosphoré, que la décomposition du phosphidure ne se ferait pas intégralement avec formation de phosphure monohydrogéné, mais qu'une fraction se décomposerait suivant un processus différent.

Ce phosphure monohydrogéné PHNa_2 de même que son

homologue de formule PHLi_2 que nous avons décrit, correspond à un imidure.

Il se décompose très rapidement à l'air et peut même prendre feu sous l'influence d'un frottement. L'action de l'eau est très exothermique et extrêmement violente. Par action ménagée dans le vide on recueille un mélange spontanément inflammable d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré. Il y a simultanément un dépôt de phosphore. En refroidissant énergiquement le tube avant la réaction, la proportion d'hydrogène phosphoré augmente dans les gaz dégagés. Ceci laisse penser que l'hydrogène et le phosphore libérés proviennent plutôt de la décomposition de l'hydrogène phosphoré libéré que de l'action directe de l'eau sur le phosphure monohydrogéné.

Le troisième phénomène observé est la distillation de sodium qui commence à 380° . Cette distillation s'étend sur un temps très long. Un certain nombre d'expériences préalables nous ont montré que la température la plus favorable pour conduire cette distillation est de l'ordre de 450° . A température inférieure la distillation est trop lente et s'étendrait sur plusieurs centaines d'heures ; à 500° elle est plus rapide, mais il passe à côté du sodium des composés phosphorés qui viennent se déposer en même temps que le métal. De plus, à cette température, le tube se craquèle au contact de la substance demeurée au fond et devient extrêmement fragile.

Une quantité de phosphidure de sodium correspondant à 0 g. 1452 de métal est chauffée 140 heures à 450° . Pratiquement toute distillation a cessé ; il reste au fond du tube une masse gris jaunâtre. Nous avons rempli l'appareil d'azote, puis étiré et cassé le tube en son milieu pour séparer le métal distillé du produit resté au fond. Ce produit a pris feu au contact de l'air. Le métal distillé a été dosé. Nous avons trouvé 0 g. 110 de sodium. La quantité de métal non distillée

correspond donc à :

$$0,1452 - 0,1100 = 0 \text{ g. } 0352$$

La quantité de phosphore correspondant au phosphidure primitif diminuée de la quantité dégagée sous forme d'hydrogène phosphoré au cours de la décomposition du phosphidure est de 0 g. 098.

On peut donc calculer le rapport $\frac{\text{atome P}}{\text{atome Na}}$ du produit final.

Ce rapport $\frac{m}{n}$ est égal à 2,07.

Nous nous bornerons pour l'instant à conclure à l'existence, dans ces produits de décomposition, de composés phosphorés du sodium riches en phosphore. Rien ne permet de leur attribuer une formule.

Décomposition du phosphidure de potassium.

Le processus de décomposition du phosphidure de potassium sous l'action de la chaleur est, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, différent de celui que nous avons vu pour le phosphidure de sodium.

Le phosphidure de potassium ne se décomposant que lentement à l'air sec, on peut en extraire une certaine quantité de l'appareil, la peser rapidement dans un pèse-filtre et l'introduire dans un appareil spécialement monté pour en étudier la décomposition. Cet appareil est constitué d'un tube horizontal de pyrex, fermé à un bout et portant à l'autre extrémité deux olives destinées à recueillir le métal distillé. Un rodage permet de l'ajuster à une canalisation en relation avec un manomètre et une trompe à mercure.

Nous introduisons au fond du tube 0 g. 539 de phosphidure de potassium. On fait aussitôt le vide dans l'appareil, puis on fait glisser autour du tube un four électrique. On élève lentement la température. Les volumes de gaz recueillis et les observations faites sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU XI

Intervalle de température	Volume de gaz recueilli			Aspect du produit
	NH ₃	PH ₃	H ₂	
20°- 70°	0	1	0	Cristallin blanc.
70°-100°	2	2,2	0	» »
100°-150°	0	0	0	» »
150°-175°	0	0	0	» »
175°	0	0	59,6	Noir fondu.
175°-200°	0	0	106,4	» »
200°-250°	0	0	0	» »
250°-300°	0	0	0	» »
320°	0	0	0	» »
320°-450°	0	0	0	Noir fondu (distillation de potassium).

De 20° à 100° nous recevons quelques centimètres cubes d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré demeurés fixés sur le phosphidure. L'aspect du produit ne change pas. A 175° le produit noircit, prend une consistance pâteuse et on observe un abondant dégagement gazeux. Nous recevons ainsi entre 175° et 200°, 166 cm³ d'hydrogène pur. La température est ensuite élevée peu à peu sans donner lieu à aucun dégagement. Dès 320° on voit apparaître un anneau brillant de métal qui vient se condenser à la sortie du four.

Le poids des 2 cm³ d'ammoniac et des 3 cm³ d'hydrogène phosphoré dégagés au début du chauffage, qui correspond à 0 g. 006, doit être soustrait du poids de produit pesé au début de l'expérience. Cette correction étant faite, le poids de phosphidure effectivement traité dans l'appareil est de :

$$0,539 - 0,006 = 0 \text{ g. } 533$$

La quantité d'hydrogène contenue dans ce poids de phosphidure est de :

$$\frac{22400}{721} \times 0,533 = 165 \text{ cm}^3 \text{ H}_2.$$

Cette valeur correspond, à 0,3 o/o près, à la quantité d'hydrogène effectivement reçue entre 175° et 200°.

La libération de l'hydrogène contenu dans le phosphidure est donc intégrale. A aucun moment nous n'avons observé le dégagement d'hydrogène phosphoré et la formation d'un solide jaune décrits par Joannis.

Rien ne permet de préciser sous quelle forme se trouvent le phosphore et le potassium dans le produit noir résultant de cette décomposition. Le phosphore ne peut s'y trouver à l'état libre puisqu'il ne distille pas à haute température; le potassium peut, par contre, ne pas être totalement engagé, sous forme de composé, puisqu'à partir de 320° il distille.

En réglant la température à la sortie du four à l'aide d'un dispositif de chauffage annexe, on peut orienter la condensation du potassium dans la première olive.

Après 72 heures de chauffe entre 430° et 450°, il restait au fond du tube une masse noirâtre auréolée d'un dépôt mince, rouge à chaud, jaune à froid. Un dépôt semblable, très mince, garnissait le tube à la sortie du four.

A la 120^e heure la couleur du produit resté au fond du tube était passée au gris rougeâtre à chaud, jaunâtre à froid. Le dépôt jaune sur la deuxième moitié du tube vers la sortie du four avait légèrement épaissi.

Après 160 heures la distillation du potassium avait pratiquement cessé. Il restait au fond du tube une masse rougeâtre à chaud, jaune sale à froid. La deuxième moitié du tube était tapissée d'un dépôt jaune. Une dernière chauffe de 24 heures ne modifia pas l'aspect du produit. Nous avons alors séparé l'ampoule de potassium distillé en étirant les étranglements de l'olive. En examinant de près, à la lumière, la masse amorphe jaunâtre demeurée au fond du tube, nous avons observé des points brillants qui nous avaient fait croire à la présence de cristaux. Le produit étant spontanément inflammable nous n'avons pu l'examiner au microscope, mais nous avons pu l'observer au travers du tube de

pyrex avec une loupe à très fort grossissement. Nous avons ainsi constaté que les points brillants étaient constitués de globules de potassium accolés à la paroi du tube et enrobés dans la masse amorphe jaune. Chacun de ces globules apparaissait comme une gouttelette de mercure et était auréolé d'une zone noire.

Ce potassium, enrobé dans une croûte compacte, ne pouvait ainsi être séparé par distillation. Le potassium rassemblé dans l'ampoule ne représentait donc pas la totalité du métal libéré au cours de la décomposition du phosphidure. Nous l'avons néanmoins dosé. Nous avons trouvé 0 g. 152 La quantité de potassium correspondant au phosphidure primitif étant de 0 g. 289, on voit qu'il reste dans le tube 0 g. 137 de métal. La quantité de phosphore étant de 0 g. 228, on peut déterminer le rapport $\frac{x}{y}$ du nombre d'atome de phosphore au nombre d'atome de potassium dans le produit restant. Ce rapport est :

$$\frac{x}{y} = \frac{500}{238}$$

En résumé, cette première expérience nous montre que le phosphidure de potassium PH_2K est décomposé à 175° avec départ intégral d'une molécule d'hydrogène et libération de potassium qui distille à partir de 320°. Il reste un phosphure de potassium riche en phosphore souillé d'un excès de potassium très difficile à éliminer.

On pouvait penser qu'à température plus élevée cette séparation serait plus facile. Nous avons fait un essai à 500° qui n'a donné aucun résultat. A cette température le composé jaune distille et vient se déposer le long des parois du tube dans la région la moins chaude du four. Le potassium vient se déposer à la sortie du four et se recombine en partie avec le composé jaune distillé. On a ainsi successivement, de l'intérieur à l'extérieur du four, des anneaux jaunes, puis noirs, puis argentés. Pour une faible variation de tempéra-

ture la zone de dépôt du potassium change et on assiste parfois à un noircissement complet du dépôt jaune. Il faut alors réchauffer le tube et après plusieurs heures à haute température le dépôt reprend sa couleur normale, rouge à chaud, jaune à froid. De toute façon, même après 150 heures de chauffe, la quantité de produit jaune distillé est toujours trop faible pour pouvoir être analysée. Nous avons pu seulement constater que ce produit, rouge brique à chaud, jaune à froid, est blanc dans l'air liquide. Il est soluble dans l'ammoniac liquide. Il est spontanément inflammable à l'air. Il réagit immédiatement sur les vapeurs de potassium en donnant un solide noir brillant.

Nous avons alors tenté une nouvelle expérience en introduisant dans l'appareil une quantité de phosphidure plus faible, mêlée à des débris de quartz, de façon à éviter la formation de croûtes trop épaisses et à pouvoir avoir ainsi une distillation plus complète du potassium.

Nous avons introduit dans l'appareil 0 g. 1460 de phosphidure. Nous avons recueilli entre 0 et 70° des traces d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré représentant un poids de 0 g. 005. Le poids effectif de phosphidure introduit est donc 0 g. 141. Calculé pour ce poids le volume d'hydrogène, représentant une molécule par molécule de phosphidure, est de 43 cm³ 6. Nous avons recueilli en réalité, entre 175° et 200°, 44 cm³.

L'appareil a ensuite été maintenu 183 heures à 440°. Toute distillation avait pratiquement cessé dès la 140^e heure. Il restait au fond du tube une masse jaune encore ponctuée de quelques points noirs. Un examen à la loupe montrait toujours des globules de potassium libres inclus entre la face interne du tube et la croûte du solide jaune formé. L'aspect général du produit était néanmoins d'un jaune beaucoup plus franc que dans l'expérience précédente. Nous avons déterminé le rapport $\frac{x}{y}$ du nombre d'atome de phosphore au

nombre d'atome de potassium. Nous avons trouvé la valeur :

$$\frac{x}{y} = \frac{500}{217} .$$

Cet ensemble de résultat peut être résumé et interprété de la façon suivante :

Le phosphidure de potassium est décomposé à 175° avec libération intégrale d'une molécule d'hydrogène :

Exp.	H ₂ libéré	
	mesuré	calculé
1	166 cm ³	165 cm ³ 5
2	44 cm ³	43 cm ³ 6

Il reste à ce moment un solide noir qui serait soit une solution de potassium dans un phosphure de potassium, soit un mélange de phosphures. Ce solide noir perd du potassium par distillation à partir de 320°. Après une distillation très lente et très pénible il reste dans l'appareil un solide jaune souillé de traces de potassium libre. La valeur du rapport $\frac{P}{K}$ déterminé sur ce produit a été de :

$$\text{Exp. 1 : } \frac{500}{238} ; \quad \text{Exp. 2 : } \frac{500}{217} .$$

Les dénominateurs de ces fractions sont, évidemment, entachés d'erreur par excès puisque la séparation du potassium libre n'a pu être totale. Si nous conservons 500 au numérateur, le dénominateur doit donc tendre vers une valeur inférieure à 217. C'est ce qui nous a fait conclure que nous nous trouvions en présence du phosphure P_3K_2 qui correspond au rapport $\frac{x}{y} = \frac{500}{200} .$

Ce phosphure P_3K_2 a été préparé par Hackspill et Bossuet par action directe d'un excès de potassium sur du phosphore à chaud dans le vide, l'excès de métal étant ensuite séparé par distillation.

Ces conditions se trouvaient être reproduites au cours de

la décomposition du phosphidure. Après départ de la molécule d'hydrogène il reste dans l'appareil du phosphore et du potassium en proportion équiatomique.



A partir de 320° le potassium en excès distille. L'ensemble de la réaction serait ainsi :

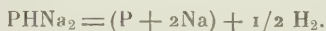


Ces considérations nous ont fait penser que le terme ultime de décomposition du phosphidure de sodium doit également être un phosphure P_5Na_2 .

On a tout d'abord formation d'un phosphure monohydrogéné :



puis décomposition du phosphure monohydrogéné avec dégagement intégral de l'hydrogène.



On se trouve à ce moment dans les conditions de formation du composé P_5Na_2 .

Nous n'avons obtenu qu'un départ très incomplet de l'excès de sodium puisque le rapport $\frac{\text{P}}{\text{Na}}$ déterminé sur le produit brun jaunâtre restant n'avait que la valeur :

$$\frac{\text{P}}{\text{Na}} = 2,07 = \frac{500}{242}.$$

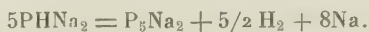
Ce fait peut être imputé à trois raisons :

1) Nous partons d'un mélange plus riche en métal que dans le cas du potassium. Il y a ici deux atomes de sodium pour un atome de phosphore.

2) La tension de vapeur du sodium est plus faible que celle du potassium.

3) L'extrême altérabilité du phosphidure de sodium à l'air oblige à en étudier la décomposition dans l'appareil même servant à sa préparation. La constitution de cet appareil se prête mal à une séparation de métal distillé.

La réaction de décomposition du phosphidure de sodium serait ainsi représentée en deux temps :



De toute façon, nous n'avons à aucun moment observé la formation des composés PK_3 et PNa_3 décrits par Joannis. Cet auteur a dû observer, en chauffant du phosphidure de sodium, la formation d'un solide jaune et le dégagement d'hydrogène phosphoré. Il a pensé que le phosphidure de potassium devait se décomposer de façon analogue. Il a ainsi décrit deux composés solides jaunes auxquels il a attribué les formules PK_3 et PNa_3 par analogie avec l'azoture NNa_3 décrit par Gay-Lussac et Thénard.

CHAPITRE VIII

DÉCOMPOSITION DU PHOSPHIDURE DE CALCIUM SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR

Nous avons étudié l'action de la chaleur sur les deux phosphidures de calcium ammoniacaux précédemment décrits.

Dans une première expérience nous avons étudié la décomposition du phosphidure hexa-ammoniacal $(\text{PH}_2)_2\text{Ca}6\text{NH}_3$. Une quantité de ce produit correspondant à 0 g. 2238 de métal est conservée à 0° dans le tube à réaction, sous une pression d'ammoniac légèrement supérieure à sa tension de dissociation. On est ainsi certain de ne pas avoir amorcé sa décomposition. On élève lentement la température. La pression augmente progressivement dans l'appareil. A 55° le produit jaunit, la pression monte brusquement et on observe un dégagement gazeux. On recueille un mélange d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré. La teneur en hydrogène phosphoré, assez faible au début (de l'ordre de 2 o/o pour les premiers centimètres cubes dégagés), augmente régulièrement et atteint 37 o/o pour les dernières fractions. Sur la fin, le dégagement devient très lent. Après plusieurs heures d'extraction ininterrompue des gaz à la trompe à mercure sous une tension extrêmement faible, il reste dans l'appareil une poudre amorphe jaune n'ayant pas de tension appréciable à température inférieure à 70°. A température supérieure le produit brunit et on recueille de l'hydrogène. Nous avons recueilli à ce moment la totalité de l'ammoniac fixé sur le

phosphidure, 118 cm³ d'hydrogène phosphoré et 1 cm³ 5 d'hydrogène apparus sur la fin. Ces 118 cm³ correspondant à 0,945 molécule pour une molécule de phosphidure.

La même expérience, réalisée sur le phosphidure diammoniacal $(\text{PH}_2)_2\text{Ca}_2\text{NH}_3$ donne un résultat similaire. On observe à partir de 55° le jaunissement du produit et le dégagement d'un mélange d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré dont la composition, à peu près constante du début à la fin du dégagement, est voisine de 32 o/o d'hydrogène phosphoré. Pour une quantité de phosphidure correspondant à 0,216 de calcium, on a reçu 113 cm³ 5 d'hydrogène phosphoré et sur la fin 3 cm³ d'hydrogène. Ces 113 cm³ 5 correspondent à 0,94 molécule.

Nous observons donc une décomposition tout à fait comparable à celle du phosphidure de sodium. Dans ce dernier cas nous recevions une quantité d'hydrogène phosphoré régulièrement inférieure à une demi-molécule; ici nous en recevons une quantité régulièrement inférieure à une molécule. Nous observons la même difficulté à extraire les gaz à la trompe et la même déficience systématique en hydrogène phosphoré.

Les expériences précédentes avaient été faites à température comprise entre 55° et 70°. Les traces d'hydrogène reçues témoignaient d'un début de décomposition selon un mécanisme différent. Nous avons effectué un essai en chauffant directement le phosphidure à 100°. La quantité d'hydrogène phosphoré dégagé tombe au-dessous de 0,91 molécule et la quantité d'hydrogène reçue augmente en quantité proportionnelle. Une fraction du phosphidure se décompose donc directement au-dessus de 70° avec dégagement d'hydrogène. Nous avons alors repris l'étude de la décomposition du phosphidure en nous maintenant à température inférieure à 65°. Quatre essais faits dans ces conditions nous ont donné les résultats suivants :

Exp.	Produit décomposé	Poids de Ca	PH ₃ recueilli		
			mesuré	calculé	en molécule
1	(PH ₂) ₂ Ca ₂ NH ₃	0,2385	130 cm ³	133 cm ³ 5	0,975
2	» »	0,1022	54 cm ³	57 cm ³ 1	0,946
3	(PH ₂) ₂ Ca ₆ NH ₃	0,995	52 cm ³ 7	55 cm ³ 6	0,948
4	» »	0,1132	60 cm ³ 6	63 cm ³ 3	0,956

Les essais 3 et 4 ont été faits dans un courant d'ammoniac. Nous avons pensé pouvoir entraîner ainsi plus facilement les dernières traces d'hydrogène phosphoré.

La quantité moyenne d'hydrogène phosphoré dégagée est ainsi de 0,956 molécule. Il nous a donc été impossible en aucun cas d'observer le dégagement intégral d'une molécule d'hydrogène phosphoré par molécule de phosphidure. Il nous faudra donc admettre soit que la décomposition du phosphidure ne se fait pas selon un mécanisme unique, soit qu'une fraction des gaz dégagés est retenue sur les produits de décomposition.

De toute façon l'ensemble de cette décomposition peut être représentée par l'équation :



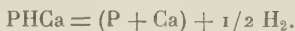
Ce phosphure monohydrogéné PHCa est l'homologue des phosphures PHLi₂ et PHNa₂. Il correspond à l'imidure de calcium NHCa signalé par différents auteurs, sans qu'il ait cependant jamais été préparé à l'état pur.

Ce phosphure de calcium monohydrogéné possède une réactivité extraordinaire. Il brûle spontanément à l'air. Attaqué par l'eau dans le vide il est immédiatement porté à l'incandescence. On recueille un mélange spontanément inflammable d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré. Il reste un dépôt de phosphore. Il s'enflamme spontanément dans le gaz carbonique. Le tube dans lequel se fait la réaction est immédiatement recouvert d'un dépôt de carbone.

Ce phosphure jaune se décompose à partir de 70°. La couleur passe du jaune clair au brun foncé. On recueille de l'hydrogène souillé au début de traces d'ammoniac et d'hydrogène phosphoré. La quantité totale d'hydrogène reçue est toujours un peu supérieure à une demi-molécule. Cet hydrogène correspond à la totalité de l'hydrogène contenu dans la molécule PHCa , augmenté de l'hydrogène provenant de traces de phosphures non décomposés ou d'hydrogène phosphoré formé au cours de la décomposition du phosphure et demeuré fixé sur le phosphure monohydrogéné. Il reste un produit brunâtre que nous avons chauffé jusqu'à 600° sans rien observer.

Ce produit brun est spontanément inflammable. Attaqué avec précaution sous vide par de l'eau privée d'air, il donne un dégagement d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Il reste un dépôt de phosphore.

Ce produit, qui provient de la décomposition de la molécule PHCa , est constitué de phosphore et de calcium en proportions équiatomiques.



Dans ce résidu on peut être certain qu'il n'y a pas de phosphore libre puisqu'à haute température on ne constate aucune distillation de ce métalloïde. On pouvait, dans le cas du sodium et du potassium, constater, en les distillant, la présence de ces éléments à l'état libre. La distillation du calcium étant impossible dans les conditions de l'expérience, nous avons essayé de mettre en évidence la présence de calcium libre en condensant de l'ammoniac sur la masse brunâtre résultant de la décomposition du phosphure monohydrogéné. Nous n'avons constaté aucune dissolution et aucune coloration de l'ammoniac. Rien ne permet ainsi d'affirmer la présence de calcium libre.

La seule conclusion à tirer est qu'on se trouve en présence d'un mélange contenant au moins un phosphure P_xCa_y tel

que x soit supérieur à y . Le seul phosphure actuellement connu répondant à cette condition est le phosphure P_5Ca . Peut-être s'agit-il d'un mélange des phosphures P_5Ca et P_2Ca_3 .

En résumé, les phosphures de calcium se décomposent à partir de 55° avec dégagement intégral de l'ammoniac et dégagement d'une quantité d'hydrogène phosphoré très légèrement inférieure à une molécule. Ces faits correspondent à l'équation :

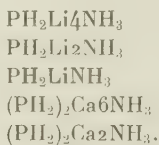


Le phosphure monohydrogéné restant se décompose à partir de 70° en perdant la totalité de son hydrogène. Il reste un mélange indéfini ne contenant pas de phosphore libre.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux PH_3 , sur les solutions de sodium, de potassium, de lithium, de calcium et de strontium dans l'ammoniac liquide.

A côté des phosphidures de sodium et de potassium PH_2Na et PH_2K déjà décrits, nous avons obtenu de nouveaux composés définis du lithium et du calcium correspondant aux formules suivantes :



Les composés mentionnés pour chacun de ces deux métaux, sont unis entre eux par des réactions d'équilibre. Nous avons déterminé les tensions de dissociation de chacun d'eux. Les dernières molécules d'ammoniac ne peuvent être éliminées sans entraîner la décomposition du phosphidure. Ces molécules semblent ainsi jouer un rôle dans la structure même de ces composés qui ne peuvent donc pas être considérés comme des phosphidures vrais. Nous pouvons provisoirement les considérer comme des phosphidures ammoniacaux.

Le phosphidure de lithium tétraammoniacal et le phosphidure de calcium hexaammoniacal que nous avons obtenus cristallisent dans le système cubique ; les autres semblent amorphes.

L'action de l'hydrogène phosphoré sur le strontium-ammo-

nium nous a conduit à un mélange mal défini, probablement constitué en grande partie d'un phosphidure ammoniacal que nous n'avons pu isoler.

Nous avons étudié l'action de la chaleur sur ces différents composés.

Le *phosphidure de potassium* se décompose directement à 175° avec dégagement intégral d'une molécule d'hydrogène par molécule de phosphidure et séparation de potassium qui distille à partir de 320°. On aboutit finalement au phosphure P_5K_2 que Hackspill et Bossuet ont préparé par union directe des éléments. L'ensemble de la décomposition du phosphidure de potassium sera représenté par l'équation :



La décomposition du *phosphidure de sodium* se fait en deux temps. On observe d'abord à 70° le dégagement d'une demi-molécule d'hydrogène phosphoré correspondant à la formation d'un phosphure monohydrogéné qui se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe jaune.



Ce phosphure monohydrogéné se décompose ensuite à partir de 100° avec dégagement d'une demi-molécule d'hydrogène par molécule de phosphure et séparation de métal qui distille à partir de 380° :



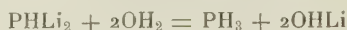
Après distillation du sodium à 450° il reste un produit gris jaunâtre vraisemblablement constitué d'un mélange de phosphure P_5Na_2 et de sodium.

A aucun moment nous n'avons observé la formation des composés PK_3 et PNa_3 décrits par Joannis.

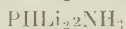
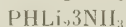
Le *phosphidure de lithium ammoniacal* se décompose sous l'action de la chaleur avec dégagement de quatre molécules d'ammoniac et d'une demi-molécule d'hydrogène phosphoré :



Il reste un phosphure monohydrogéné semblable au phosphure monohydrogéné de sodium. Il est décomposé sous l'action de l'eau avec dégagement d'une molécule d'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable :



Il réagit sur l'ammoniac liquide en donnant une série d'ammoniacates unis entre eux par des réactions d'équilibre. Ces ammoniacates correspondent aux formules suivantes :



Le premier d'entre eux a été obtenu à l'état cristallisé, les autres sous forme de poudre blanche apparemment amorphe.

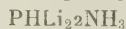
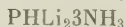
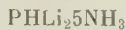
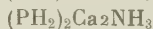
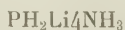
La décomposition du *phosphidure de calcium ammoniacal* se fait selon un mécanisme comparable. La quantité d'hydrogène phosphoré reçue est toutefois régulièrement inférieure de 4 à 5 o/o à celle théoriquement attendue.

On obtient un phosphure monohydrogéné PHCa :



Ce phosphure monohydrogéné se décompose à température supérieure avec dégagement d'hydrogène.

En résumé, nous avons obtenu les composés nouveaux suivants :



Les premiers de ces composés correspondent à la substitu-

tion d'un atome d'hydrogène de l'hydrogène phosphoré PH_3 par une valence métallique. Ils se rattachent au groupe des phosphidures. Les autres, qui correspondent à la substitution de deux atomes d'hydrogène, sont des composés pouvant être rapprochés des imidures NHM_2 .

Nous avons enfin montré que la décomposition des phosphidures de potassium et de sodium sous l'action de la chaleur ne conduit pas à des composés de formule PK_3 et PNa_3 , comme il avait été admis jusqu'ici, mais aux phosphures P_5K_2 et P_5Na_2 .

*(Travail exécuté à la Faculté de Pharmacie de Paris
au Laboratoire de Monsieur le Doyen Damiens).*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Données récentes
sur les constantes de dissociation des gaz
aux températures élevées.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 Février 1941.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. CARCOPINO.

IMPRIMÉ PAR BARNÉOUD FRÈRES ET C¹⁰ A LAVAL (FRANCE)

